

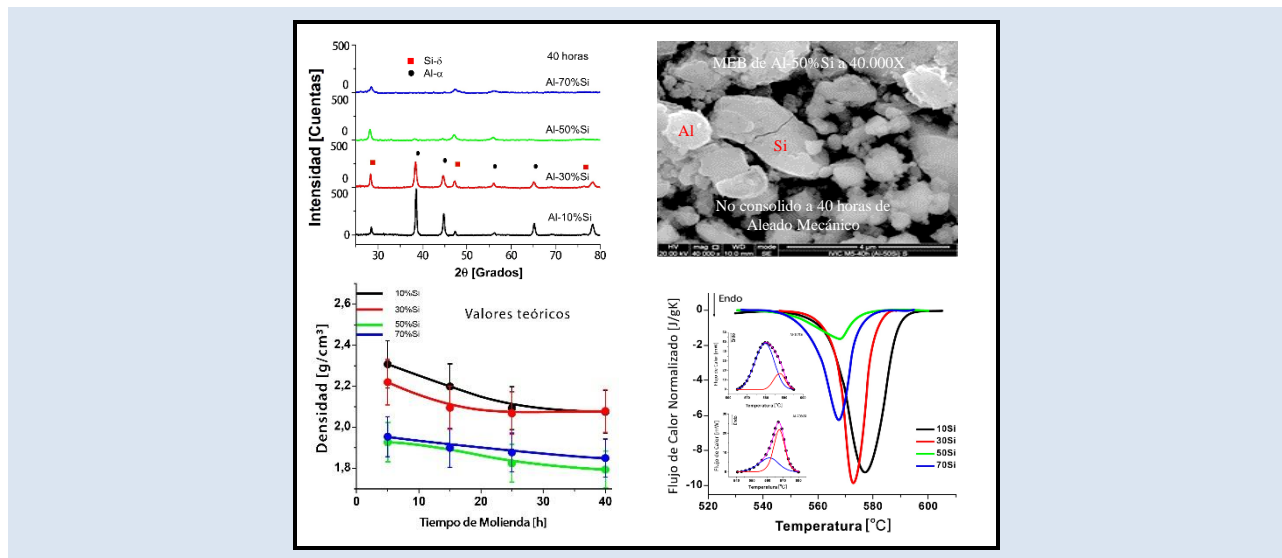
## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES Al-10, 30, 50 Y 70% PESO Si OBTENIDAS POR ALEACIÓN MECÁNICA

Luis A. Velásquez M.<sup>1</sup>, Ney J. Luiggi A.<sup>2</sup>

1: Laboratorio de Física. Departamento de Ciencias. Núcleo de Nueva Esparta. Universidad de Oriente. Nueva Esparta. Venezuela.

2: Grupo Física de Metales-Departamento de Física. Núcleo de Sucre. Universidad de Oriente. Cumaná. Venezuela.

e-mail: lvelasquez1762@gmail.com; nluiggi51@gmail.com



### RESUMEN

Aleaciones Al-Si, con concentraciones de 10, 30, 50 y 70% peso Si, han sido sintetizadas por aleación mecánica y caracterizadas por DRX, MEB, DSC e Impedancia. Los rayos X detectaron para todos los polvos aleados solamente difracciones de Al- $\alpha$  y Si- $\delta$  pertenentes al sistema cúbico, con grupo espacial Fm-3m para Al y Fd-3m para Si; Los parámetros de red  $a_{Al}$  y  $a_{Si}$  mostraron comportamientos diferentes según el aleado sea hipo-eutéctico o híper-eutéctico. Los tamaños de cristalito decrecen en la medida que el tiempo de molienda se incrementa indistintamente de la concentración de Si hasta un valor final entre 25 a 30 nm a 40 horas de molienda; La deformación relativa para concentraciones de Si hiper eutéctica se incrementa con la concentración de Si y tiende crecer a tiempos de molienda mayores de 40 horas. La microscopía revela cambios en la morfología con la concentración de Si y los análisis EDS muestran la presencia de oxígeno, hierro y cromo. La densidad disminuye con el aumento de la cantidad de Si y con el aumento del tiempo de molienda. La técnica de impedancia se muestra como una herramienta de utilidad en la caracterización de aleaciones, reflejando un comportamiento diferente para estructuras hipo-eutéctica e híper-eutécticas. Los valores de resistividad eléctrica reportados en este trabajo están enmarcados entre los valores límites establecidos para composites de dos fases isotrópicas. El estudio calorimétrico refleja una única reacción endotérmica en torno a 579 °C y 567 °C, para aleados hipo e híper eutécticos, la cual analizada por deconvolución y el método cinético de Sestak-Berggren se asoció principalmente con la temperatura de transformación eutéctica reportada en el diagrama de fases. La presencia de oxígeno en las muestras más cargadas disminuye el valor de dicha temperatura y de su entalpía.

**Palabras Claves:** Aleación Al-Si, aleación mecánica, caracterización, DRX, MEB, Impedancia.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ALLOYS Al-10, 30, 50 AND 70% WEIGHT Si OBTAINED BY MECHANICAL ALLOY

### ABSTRACT

Al-Si alloys, with concentrations of 10, 30, 50 and 70% Si weight, have been synthesized by mechanical alloy and characterized by DRX, MEB, DSC and Impedance. For alloy powders X-rays detected only diffractions of Al- $\alpha$  and Si- $\delta$  relevant to the cubic system, with space group Fm-3m for Al and Fd-3m for Si; The  $a_{Al}$  and  $a_{Si}$  network parameters showed different behaviors depending on whether the alloy is hypoeutectic or hypereutectic. The crystallite sizes decrease as the grinding time increases independently of the Si concentration to a final value between 25 to 30 nm at 40 hours of grinding; The relative deformation for hyper eutectic Si concentrations increases with the Si concentration and tends to grow at milling times greater than 40 hours. Microscopy reveals changes in morphology with the Si concentration and EDS analyses show the presence of oxygen, iron, and carbon. Density decreases with increasing Si amount and with increasing grinding time. The impedance techniques are shown as a useful tool in the characterization of alloys, reflecting a different behavior for hypoeutectic and hypereutectic structures. The electrical resistivity values reported in this work are framed between the limit values established for two phase isotropic composites. The calorimetric study reflects a single endothermic reaction around 579 °C and 567 °C, for hypo and hyper eutectic alloys, which analyzed by deconvolution and the kinetic method of Sestak-Berggren was mainly associated with the eutectic transformation reported in the phase diagram. The presence of oxygen in the most loaded samples decreases the value of said temperature and its enthalpy.

**Keywords:** Al-Si alloy, mechanical alloy, characterization, DRX, MEB, Impedance.

## 1. INTRODUCCIÓN

El Al y el Si forman un sistema de equilibrio de fase eutéctica, con características muy particulares dependiendo de la concentración de Si [1]. El diagrama de fases del sistema Al-Si [2, 3] refleja tres regiones morfológicamente diferentes reguladas por la concentración de Si presente: hipo-eutécticas (hasta 10% Si), eutécticas (entre 10 y 13% Si) e híper-eutécticas (por encima de 13% Si), sin embargo por encima de la solubilidad máxima de Si en Al (1,65% Si) esta aleación forma un sistema bifase de Al- $\alpha$  y Si- $\delta$ .

La importancia comercial de las aleaciones de Al-Si hipo-eutéctica e híper-eutéctica, se debe a su excelente capacidad de fundición, fluidez y resistencia al agrietamiento en caliente, resistencia a la corrosión, maquinabilidad, soldabilidad, alta conductividad térmica y bajo coeficiente de expansión térmica [4-6]. Las excelentes propiedades mecánicas y físicas de estas aleaciones son atribuidas a las partículas de Si duro embebidas en la matriz de Al [7-9]. Se sabe que el tamaño y la forma de las partículas de Si en la aleación Al-Si juegan un rol importante en la determinación de las propiedades bien sean estructurales, mecánicas o eléctricas, y las partículas finas de Si son un requisito para obtener propiedades deseables [10, 11-13]. El incremento de la concentración de Si en aleaciones preparadas por fundición (*casting*) baja su ductilidad y generan un cambio significativo en la resistencia a la tracción final y en la dureza [6]. El silicio tiene una muy baja solubilidad en aluminio; por lo tanto, precipita como silicio prácticamente puro o Si primario, y en mayor abundancia en la medida que su concentración aumenta, lo que endurece a la aleación y por lo tanto mejora la resistencia a la abrasión o al desgaste [14-16], pero obstaculiza la conducción térmica [17].

Una de las razones básicas por las cuales las partículas de Si primario tienden a desarrollarse con el aumento de su concentración es su capacidad difusiva, de allí que se recurra a métodos capaces de controlar la dinámica del Si en la matriz de Al bien sea por temple ultra rápidos o agregando elementos que obstaculicen dicho proceso, o en su defecto fragmentando dichas partículas en la medida que el proceso avanza. La síntesis por aleación mecánica (AM) [7] cumple con este último requisito.

Al utilizar AM como método de fabricación se logra

modificar la solubilidad límite del aleante en la matriz y permite que elementos químicos de puntos de ebullición muy diferentes puedan alearse [8-10]. Los polvos precursores son deformados plásticamente, fracturándose y soldándose de forma continua hasta lograr granos con tamaños nanométricos, y una mejor distribución de las partículas de Si en la matriz de Al [17]. Es común la formación de fases metaestables en aleados sintetizados por AM, sin embargo, dichas fases no han sido identificadas en el sistema Al-Si, aunque Si y Ge han sido reportados para formar fases amorfas en Al [18-21]. El efecto del Si sobre la microestructura y propiedades mecánicas en la aleación Al-Si preparada por fundición ha sido estudiado por muchos autores, no así cuando dicha aleación se prepara por aleación mecánica.

Wang et al [22] en Al-50%Si fabricada por molienda de alta energía detectaron por DSC dos transformaciones importantes, las cuales asociaron con la reacción eutéctica entre 570 y 580 °C y con el crecimiento de granos a 660 °C. Cai et al [23] en aleaciones preparadas por prensado en caliente de polvos de Al conteniendo Si entre 22 y 50% concluyen que las propiedades mecánicas de las aleaciones son mejoradas gradualmente al aumentar el contenido de Si, especialmente la resistencia a la flexión. Sin embargo, tanto el coeficiente de expansión térmica (CTE) y la conductividad térmica de la aleación disminuyen al mismo tiempo.

En este trabajo se sintetizan aleaciones de Al-Si con diferentes contenidos de Si por aleación mecánica. El subproducto de este proceso en la forma de polvos, polvos compactados y polvos compactados-sinterizados, es analizado por diferentes técnicas de caracterización. Se incorpora a este trabajo el estudio de impedancia a diferentes frecuencias, la cual es una técnica de caracterización alternativa interesante y que sería de mucha utilidad en materiales de pobre conducción eléctrica.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales precursores y condiciones de síntesis

Se emplearon como materiales precursores mini-hojuelas de Al comercial de 99,99% de pureza y polvos puros de Si comercial de 99,999% con granulometría Malla-Si-20, previamente analizados por DRX y MEB-EDAX [24], y como agente de control de proceso del aleado mecánico ácido

esteárico en polvo de pureza 95%. Adquiridos a través de las empresas Bio-Tec de Venezuela, ALFA Products de USA y Laboratorio de Materiales de la Universidad de Los Andes (ULA), respectivamente. Muestras de Al-Si de cuatro diferentes concentraciones de silicio, fueron sintetizadas a una relación de peso bolas/polvos constantes de 6:1, utilizando un molino/mezclador SPEX 8000D doble cámara operado a 1060 ciclos/min con pausas de 30 minutos y tiempos de molienda 5, 15, 25 y 40 horas/muestra. La tendencia a formarse aglomerados por soldadura en frío de partículas de Al fue minimizada mediante el efecto tensoactivo del ácido esteárico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ).

## 2.2 Métodos de caracterización

Los polvos aleados Al-x% peso Si, sin tratamiento previo, se estudiaron por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Siemens D5005, operado a 40 kV y 30 mA con radiación Cu-K $\alpha$  de longitud de ondas  $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$  y filtro de Níquel, aplicando barrido  $2\theta$  entre  $5$  a  $90^\circ$  con paso de  $0,02^\circ/\text{s}$ . Los perfiles de difracción de las 16 muestras preparadas a diferentes tiempos de molienda fueron analizados mediante el software Match3!, El rango de  $2\theta$  fue entre  $25$  y  $80^\circ$  descartando efectos de borde del porta muestra y seleccionando las principales difracciones de Si y Al. Los estudios calorimétricos fueron realizados sobre los polvos molidos durante 25 horas de molienda utilizando un equipo TGA/DSC 1 - STAR<sup>o</sup> System Mettler Toledo, a una razón de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  entre  $25$  y  $600^\circ\text{C}$  en atmósfera de Nitrógeno a razón de  $20 \text{ mL}/\text{min}$  durante tiempos promedios de  $1,0 \text{ min}/\text{muestra}$ . Los termogramas de DSC fueron analizados mediante la deconvolución de las medidas experimentales de flujo de calor ( $\Delta H$ ) vs temperatura con el software PeakFit 4.12 usando la función de transferencia de Weibull [25].

Los polvos originales aleados fueron compactados en frío a presión uniaxial entre  $9,0$  a  $12,0 \text{ TM}$  y sinterizados a  $500^\circ\text{C}$  durante 60 minutos en atmósfera de Nitrógeno a razón de  $300 \text{ mL}/\text{min}$ . Para el estudio de la morfología y propiedades físicas se utilizaron diferentes técnicas de caracterización: La densidad fue evaluada sobre los compactos verdes y sinterizados mediante el método geométrico de volumen y masa medidos [26]. La morfología de cada muestra antes y después de sinterizados fue estudiada utilizando un

Microscopio Electrónico de Barrido FEI Inspect-F50 con EDS acoplado, operado a  $20 \text{ kV}$  con vacío en cañón y en cámara de  $2,30 \times 10^{-7} \text{ Pa}$  y  $1,77 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ , respectivamente. Las micrografías de microscopía electrónica de barrido (MEB) fueron tomadas a diferentes magnificaciones en los modos de electrones secundarios (SE) y electrones retrodispersados (BSE) y analizadas por energía dispersiva (EDS). Para este estudio, tratamientos de desbastado y pulido especular en paño con pasta de diamante y lubricando con alcohol etílico, seguido de muy breve *etching* en una solución acuosa de HF al  $0,5 \%$  fueron implementados. Ningún tratamiento electroquímico extra fue utilizado para resaltar los detalles microestructurales. Los estudios de impedancia fueron realizados mediante la técnica de espectroscopia de impedancia eléctrica (EIE) a temperatura ambiente sobre los compactos sinterizados, utilizando un potencióstato GAMRY PCI4G300-4 a un potencial variable con amplitud de  $5,00 \text{ mV}$  y rango de frecuencias de  $10 \text{ Hz}$  a  $300 \text{ kHz}$  (máximo del equipo).

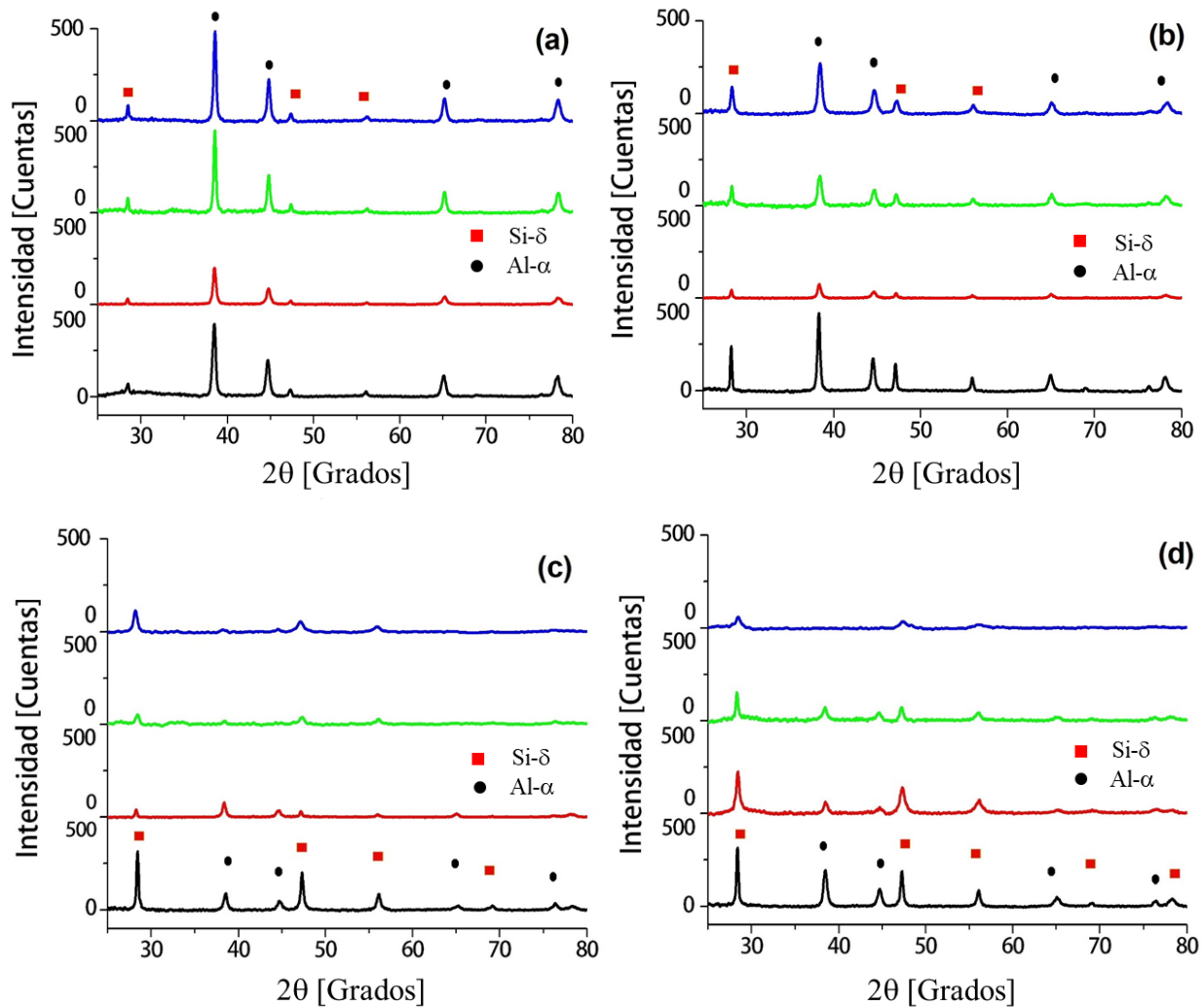
## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Estudios de DRX

Los polvos de aluminio y silicio previamente molidos fueron sometidos a un estudio de difracción de rayos X, reportando su análisis información sobre las fases presentes y sus características, así como la evolución de estas durante la molienda. En la Figura 1 se muestra los patrones de difracción de las aleaciones Al-x% peso Si fabricadas mediante aleación mecánica a diferentes tiempos de molienda. Como era de esperarse, solamente las difracciones de las fases Al- $\alpha$  y Si- $\delta$  fueron evidenciadas. No hay picos distintos de impurezas visibles como el oxígeno y otros elementos que son difíciles de detectar por los rayos X. El número de picos de difracción de Si aumenta a medida que aumenta la cantidad de Si, mientras que la intensidad de dichos picos y su ensanchamiento están regulados por el tiempo de molienda. Para la aleación Al-10%Si este efecto es apreciable a 15 horas de molienda, mientras que a tiempos de molienda superiores la aleación se muestra consolidada. Para la aleación Al-30%Si, a 15 horas de molienda la intensidad de picos se muestra sumamente reducida, lo que nos hace pensar en una condición de baja cristalinidad, recuperándose la cristalinidad para tiempos de molienda superiores. Para la aleación Al-50%Si el

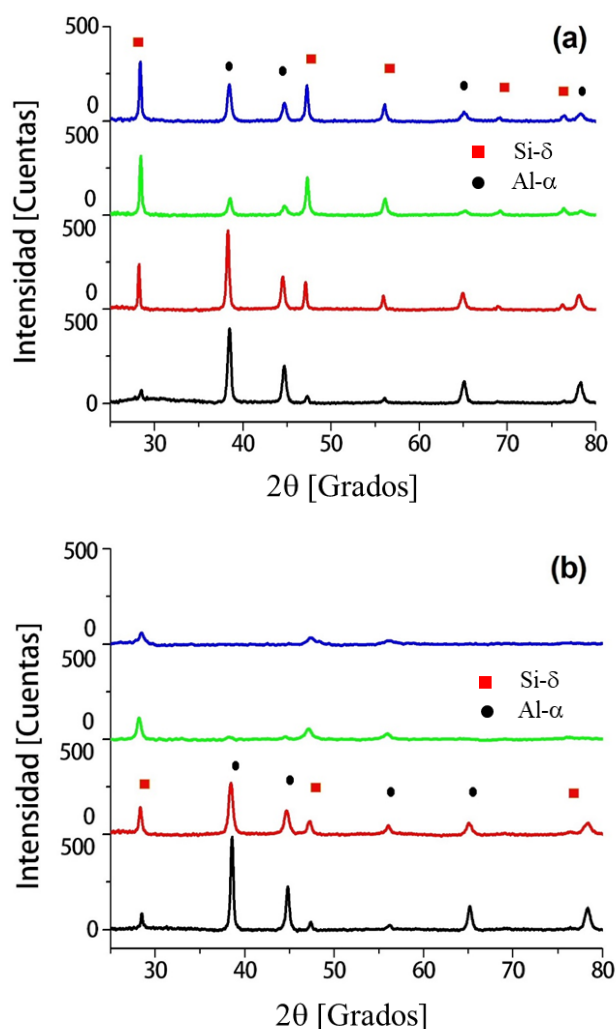
estado de baja cristalinidad se observa hacia las 25 horas de molienda, mientras que la pérdida de cristalinidad en la aleación con 70% Si se observa a las 40 horas de molienda. Este comportamiento indica que en la medida que la concentración de Si es mayor, la consolidación de polvos por aleado

mecánico es más difícil y se necesita de mayor tiempo de molienda para su consolidación, ya que la tendencia a formar aglomerados de Si de mayor tamaño y dureza requieren de una mayor energía para su deformación plástica.



**Figura 1.** Perfiles de difracción de rayos X de aleaciones Al-Si para diferentes concentraciones de Si, sintetizadas por aleación mecánica a diferentes tiempos de molienda: (a) 10% Si, (b) 30% Si, (c) 50% Si, (d) 70% Si. — 5 h, — 15 h, — 25 h, — 40 h.

En la Figura 2 se muestra de forma comparativa el efecto de la concentración de Si para tiempos de molienda de 5 y 40 horas. Se observa que a 5 horas de molienda los picos de difracción de Al muestran una intensidad variable con la concentración de Si, mientras los picos de difracción de Si aumentan su intensidad. Esto indica que los polvos molidos aún no se han consolidado y que las muestras no son homogéneas. A 40 horas de molienda las aleaciones con menor contenido de Si se muestran consolidadas, mientras que la intensidad de picos de difracción para las aleaciones más cargadas en Si muestran una baja cristalinidad y la desaparición de la mayoría de los picos observados en las aleaciones menos cargadas.



**Figura 2.** Perfiles de difracción de rayos X mostrando el efecto de la concentración de Si para diferentes tiempos de molienda: (a) 5 h, (b) 40 h. — 10% Si, — 30% Si, — 50% Si, — 70% Si.

En esta gráfica, se observan también ligeros ensanchamientos y desplazamientos hacia menores ángulos de los picos de difracción, producto de la evolución en el tamaño de los granos y de la tensión de la red, durante la molienda, así como la posible presencia de oxígeno en menor proporción.

Del análisis de los perfiles de difracción experimentales, realizados mediante el software match!3 [27], destacan los siguientes aspectos:

1. Los polvos aleados presentan, durante todo el proceso, una condición doble fase de Al y Si.
2. Para el refinamiento de los perfiles de difracción durante la síntesis, diferentes patrones de Al y Si de la base COD-Inorg REV214414 2019.03.29 fueron utilizados. Los de mayor Figura de méritos (FoM) para el Al fueron: COD-Inorg REV214414 2019.03.29, #COD Al = 96-901-1603, #COD Al = 96-431-3207, #COD Al = 96-431-3218, #COD Al = 96-431-3211 y para el Si: #COD Si = 96-901-3103, #COD Si = 96-210-2764, #COD Si = 96-901-3104 y #COD Si = 96-901-1999. Todas pertenecientes al sistema cristalino cúbico y grupo espacial Fm-3m para el Al y Fd-3m para el Si.
3. Los planos de difracción de mayor intensidad identificados para ambos elementos fueron (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1), mientras que su distancia interplanar  $d_{hkl}$  medida experimentalmente varió ligeramente en torno a los valores del Al y Si de referencia. Esta información, en conjunto con la anchura de la altura media de la difracción (h k l), permiten obtener la variación del parámetro de red durante la molienda para cada concentración de Si, así como el tamaño de los cristalitas y la respectiva deformación relativa generada por las tensiones internas (*stress*) de la red.

### 3.1.1 Efecto de la molienda y la concentración de Si sobre el parámetro de red

La molienda mecánica en su continuo proceso de soldadura y rompimiento de granos genera una deformación de la red, la cual queda plasmada en un desplazamiento de los picos de difracción y por lo tanto afecta el parámetro de red de esta. La condición bifásica, reportada en la sección anterior,

permite determinar dicho parámetro de los picos de Al y de Si,  $a_{Al}$  y  $a_{Si}$ , ya identificados, respectivamente. En la Tabla 1 se muestra el parámetro de red del Al y de Si calculados para los tres picos de difracción de mayor intensidad

reportados en los perfiles de difracción de la Figura 1, para las diferentes concentraciones de Si y los diferentes tiempos de molienda empleados en este estudio.

**Tabla 1.** Parámetro de red del Si y de Al calculado para los tres picos de difracción de mayor intensidad mostrados en la Figura 1, para diferentes concentraciones de Si y diferentes tiempos de molienda.

Tiempo (h)	Parámetro de red del aluminio (Å)											
	10% Si			30% Si			50% Si			70% Si		
	(111)	(200)	(220)	(111)	(200)	(220)	(111)	(200)	(220)	(111)	(200)	(220)
5	4,044	4,048	4,050	4,045	4,047	4,045	4,050	4,057	4,048	4,068	4,051	4,054
15	4,044	4,042	4,052	4,036	4,035	4,040	4,017	4,019	4,029	4,056	4,057	4,056
25	4,048	4,051	4,048	4,037	4,038	4,042	4,055	4,034	4,039	4,057	4,037	4,040
40	4,046	4,048	4,053	4,048	4,050	4,052	4,067	4,053	4,035	4,039	4,027	4,046

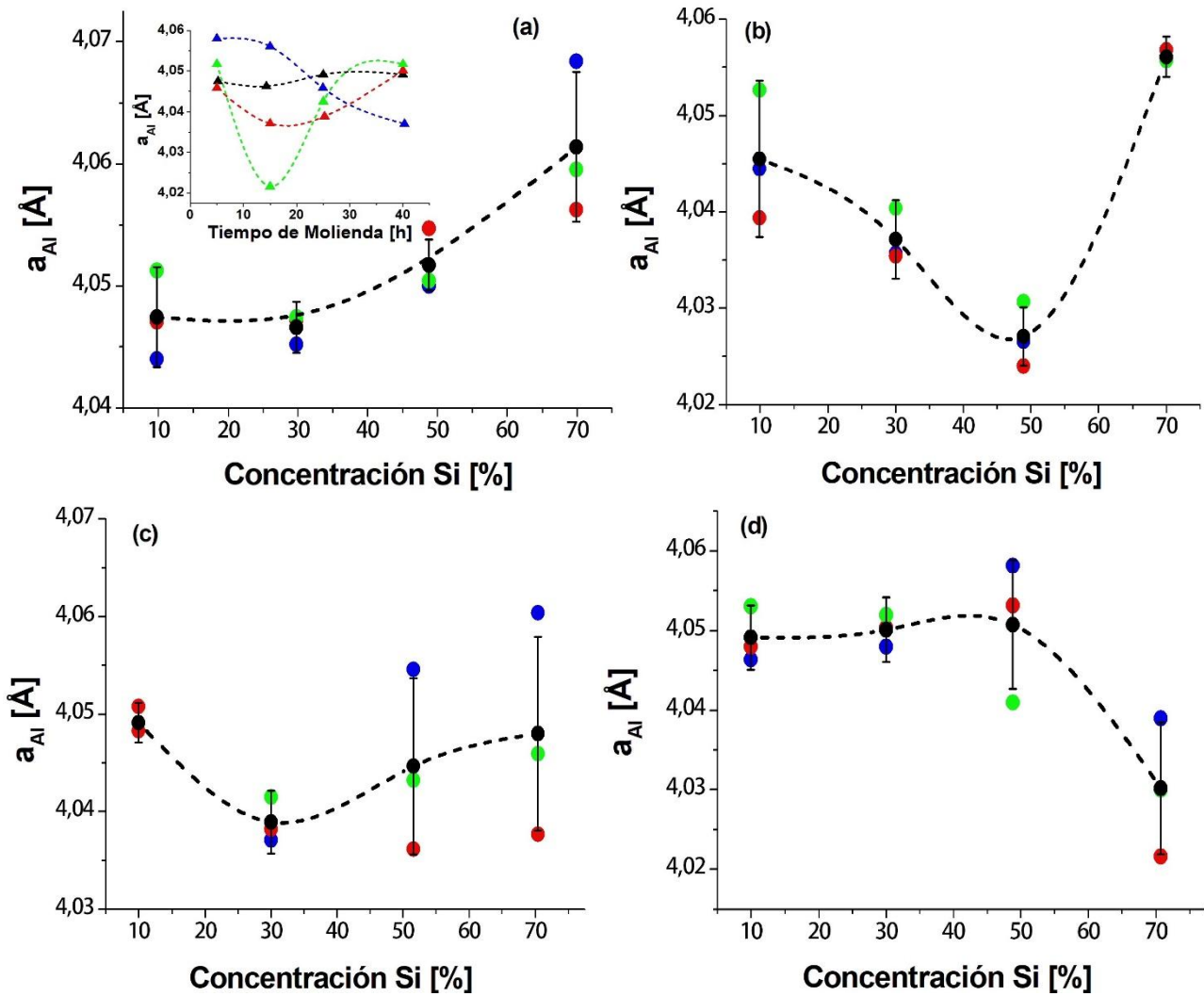
Tiempo (h)	Parámetro de red del silicio (Å)											
	10% Si			30% Si			50% Si			70% Si		
	(111)	(220)	(311)	(111)	(220)	(311)	(111)	(220)	(311)	(111)	(220)	(311)
5	5,423	5,421	5,419	5,425	5,428	5,428	5,440	5,438	5,439	5,429	5,432	5,433
15	5,427	5,422	5,425	5,414	5,416	5,425	5,376	5,398	5,404	5,452	5,428	5,428
25	5,434	5,424	5,428	5,419	5,423	5,425	5,427	5,429	5,430	5,437	5,433	5,403
40	5,432	5,433	5,421	5,435	5,433	5,436	5,444	5,448	5,449	5,486	5,444	5,444

Los valores mostrados en la Tabla 1 varían en torno a los valores teóricos de referencia para el aluminio ( $a = 4,0496 \text{ \AA}$ ) y Si ( $a = 5,4304 \text{ \AA}$ ) ampliamente reportados en la literatura. El menor valor de  $a_{Al}$  obtenido fue de  $4,0170 \text{ \AA}$  para el aleado con 50% Si luego de 15 horas de molienda para el plano de difracción (1 1 1), lo cual implica un apartamiento relativo de dicho parámetro de 0,81%, mientras que el mayor valor obtenido, para el aleado con 70% Si y 5 horas de molienda, plano de difracción (1 1 1), solo representó un incremento relativo de 0,45%. En cuanto al Si, el menor apartamiento relativo fue de 1,0% para el aleado 50% Si a 15 horas de molienda y plano de difracción (1 1 1) y el mayor fue de 1,5% para el aleado con 70% Si luego de 40 horas de molienda y para el plano de difracción (1 1 1).

En la Figura 3 se muestra la variación del parámetro de red del Al en función de la concentración a diferentes tiempos de molienda, indicando en cada caso los valores correspondientes a los diferentes planos de difracción considerados. En la Figura 3a, para 5 horas de molienda, el valor promedio de  $a_{Al}$  muestra un crecimiento monótono con la concentración de Si. Note que, a pesar de la diferencia de valores obtenido para cada plano, la tendencia se mantiene. La Figura 3b y 3c, para 15 y

25 horas de molienda se reporta un decrecimiento del parámetro para concentraciones de Si cercana a 50% y 30% Si, respectivamente, para luego crecer para aleados más cargados en Si (Figura 3d). La importante dispersión de valores en la curva 3c, para concentraciones elevadas de Si, es debida a la pérdida de cristalinidad mostrada en los patrones de difracción.

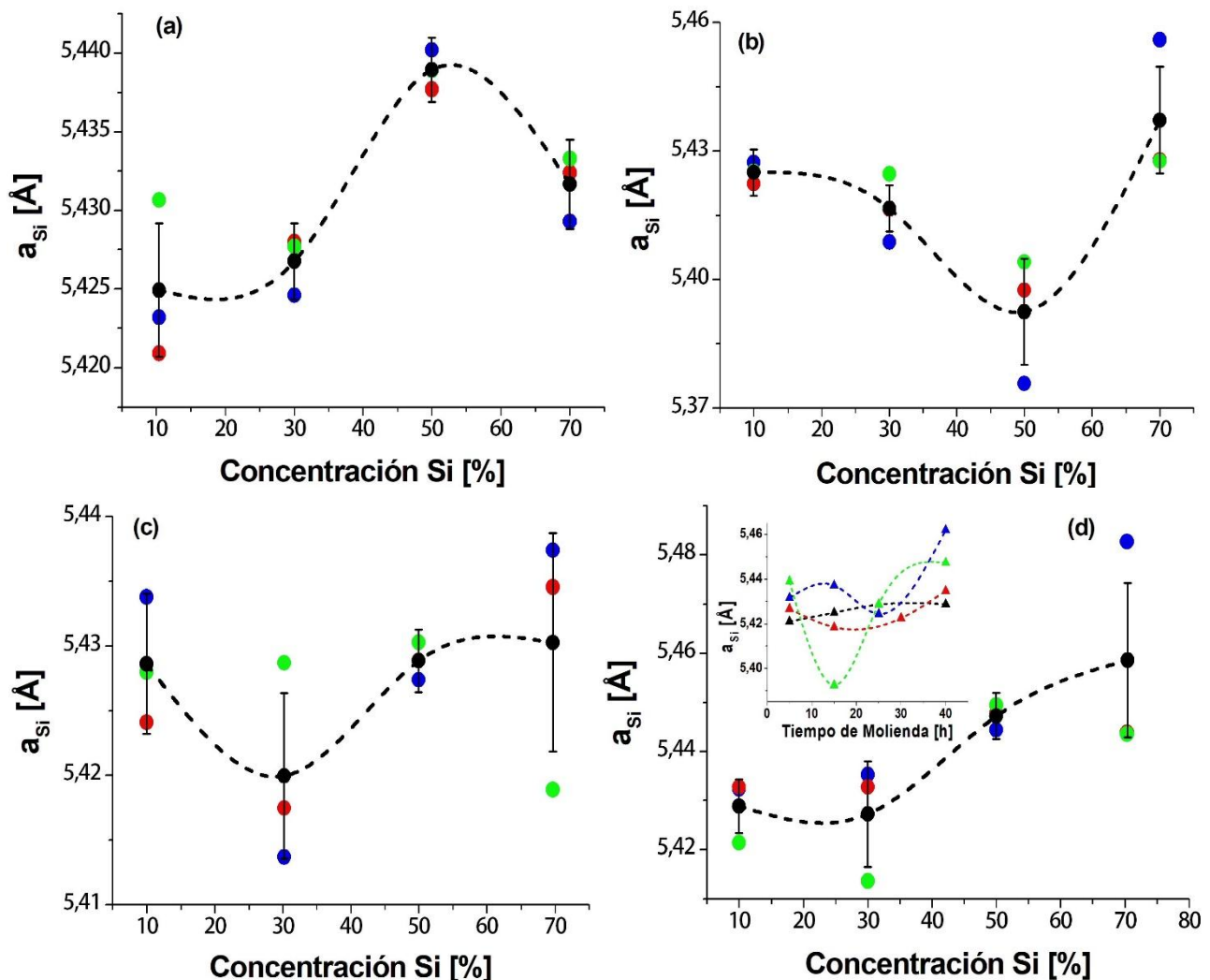
Para visualizar el comportamiento del parámetro de red del aluminio, en el recuadro de Figura 3a se grafica el valor promedio de los valores mostrados en la Tabla 1 en función del tiempo de molienda para cada concentración de Si. De esta gráfica se pueden destacar comportamientos diferentes dependiendo de la condición microestructural de los polvos, es decir hipo-eutéctica, eutéctica e hiper-eutéctica. Para concentraciones de Si inferiores al 50%, sí se observa un decrecimiento hasta las 15 horas de molienda, el cual se acentúa con la concentración de Si seguida de un crecimiento hasta un valor cercanamente similar hacia las 40 horas de molienda; sin embargo, para el aleado con 70% Si el parámetro muestra un decrecimiento monótono.



**Figura 3.** Variación del parámetro de red del aluminio para diferentes concentraciones de Si y diferentes tiempos de molienda. a) 5 h, b) 15 h, c) 25 h, d) 40 h. Los puntos representan el valor obtenido para cada plano de difracción: ● (1 1 1), ● (2 0 0), ● (2 2 0), —●— Valor promedio de los tres planos anteriores. En el recuadro de Figura 3a se muestra los valores promedios de  $a_{Al}$  en función del tiempo de molienda: ▲ 10% Si, ▲ 30% Si, ▲ 50% Si, ▲ 70% Si.

En la Figura 4 se repite el estudio anterior, pero para  $a_{Si}$ . A 5 horas de molienda, Figura 4a,  $a_{Si}$  muestra un comportamiento anómalo con valores muy cercanos al valor de referencia y una inflexión para concentraciones cercanas a 50% Si, y que podemos atribuir a la no consolidación del aleado después de ese tiempo de molienda. El comportamiento de  $a_{Si}$  es similar a  $a_{Al}$  para tiempos de molienda de 15 y 25 horas de molienda (Figuras 4b y 4c). Este comportamiento cambia para  $a_{Si}$  a 40 horas de molienda donde contrariamente a lo observado en  $a_{Al}$  se reporta un crecimiento de  $a_{Si}$ . Nuevamente esta Figura muestra la tendencia mantenida por el parámetro de red independientemente del plano de

difracción considerado, aunque cierta dispersión de valores en torno al valor promedio es reportada. Las razones de este comportamiento tan variable radican en la naturaleza misma del proceso de síntesis, donde los polvos se sueldan y fracturan de manera recurrente en la medida que el tiempo de molienda se incrementa. En cuanto al parámetro de red promedio del Si, visualizado en el recuadro de la Figura 4d, un comportamiento similar es observado para concentraciones de Si inferior a 50% Si, sin embargo, para los polvos con 70% Si  $a_{Si}$  muestra un valor fluctuante, con tendencia a crecer hacia las 40 horas de molienda.



**Figura 4.** Variación del parámetro de red del silicio para diferentes concentraciones de Si y diferentes tiempos de molienda. a) 5 h, b) 15 h, c) 25 h, d) 40 h. Los puntos representan el valor obtenido para cada plano de difracción: ● (1 1 1), ● (2 2 0), ● (3 1 1), —●— Valor promedio de los tres planos anteriores. En el recuadro de Figura 4d se muestra los valores promedio de  $a_{Si}$  en función del tiempo de molienda: ▲ 10% Si, ▲ 30% Si, ▲ 50% Si, ▲ 70% Si.

Un estudio de los cambios que sufre el parámetro de red en función de la concentración de silicio fue realizado por Bendijk et al [28] en aleaciones Al-Si fundidas y sometidas a temple rápidos hasta la temperatura ambiente, reportando un valor mínimo de  $a_{Al}$  para un contenido de Si hacia 15% Si en muestras con espesor entre 15 y 20  $\mu\text{m}$ . Este valor se reportó menos acentuado para muestras de mayor espesor con un mínimo de  $a_{Al}$  hacia 30% Si. El parámetro de red para el Si,  $a_{Si}$  mostró un crecimiento hasta la zona eutéctica, y un nuevo crecimiento en la zona hiper-eutéctica. Obviamente que este comportamiento es consecuencia de la diferencia estructural reportada en cada una de las zonas establecidas en el diagrama de fases, en concordancia con lo acá reportado. El decrecimiento de  $a_{Al}$  para la aleación consolidada a 40 horas de molienda es indicativo del aumento de la solubilidad del Si en Al, tal y como lo reporta Milligan et al [29].

### 3.1.2 Tamaño de cristalitos y micro deformación relativa por tensión de red

Como en nuestro previo trabajo [24] el tamaño de los cristalitos y su deformación relativa se evalúa de la ecuación de Williamson y Hall [30].

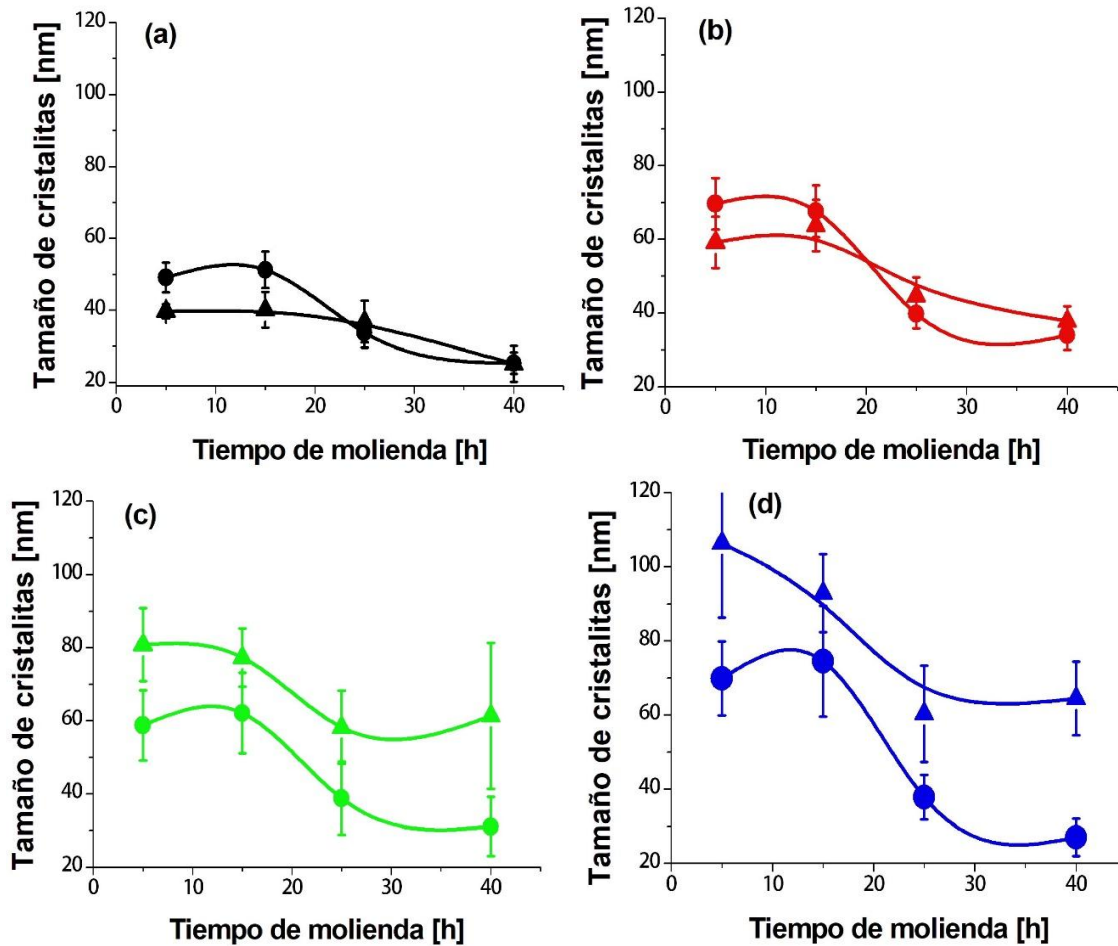
$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{\kappa \lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (1)$$

Esta relación, a diferencia de la ecuación de Scherrer, considera, en la anchura de la altura media de la reflexión (h k l) FWHM y designada como  $\beta_{hkl}$ , tanto los efectos asociados con el tamaño de los cristalitos  $D$  como la deformación relativa  $\epsilon$  debido a las tensiones internas de la red. Nótese que, en la primera parte de esta ecuación, está involucrada la ecuación de Scherrer,

$$D_{Sch} = \frac{\kappa \lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (2)$$

En donde  $\theta$  es el ángulo de difracción,  $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ,  $\kappa$  es una constante dependiente de la forma (0,94 en este cálculo) [30, 31].

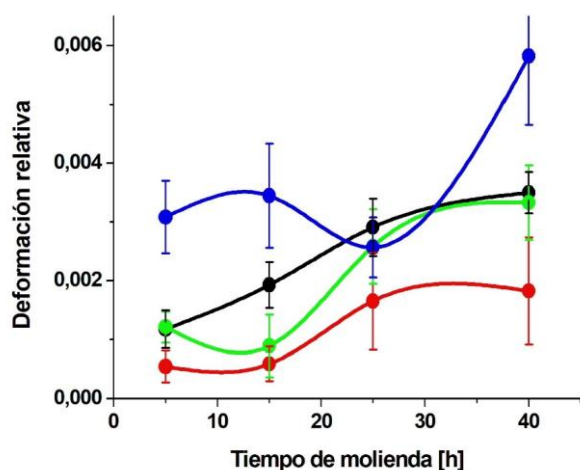
En la Figura 5 se muestra la variación del tamaño de cristalitos en función del tiempo de molienda para los diferentes polvos aleados estudiados, en donde se puede observar un comportamiento general para todas las concentraciones de Si consideradas, es decir: Un decrecimiento del tamaño de los cristalitos en la medida que el tiempo de molienda se incrementa, con un leve incremento alrededor de las 13 horas de molienda. Siendo el comportamiento reportado cuando se utiliza la fórmula de Williamson-Hall y la fórmula de Scherrer cualitativamente parecidos, aunque en magnitud son diferentes. El tamaño de cristalitos a las 5 horas de molienda muestra un valor menor cuando la concentración de Si es menor, aunque indistintamente de la concentración y dentro del rango de error establecido del apartamiento de la linealidad de la ecuación (1), el tamaño final se ubica entre 25 y 30 nm. El comportamiento obtenido refleja las etapas características de la aleación mecánica de soldadura-compactación y separación cada vez a menor escala cuando se incrementa el tiempo de molienda.



**Figura 5.** Tamaño de cristalitas en función del tiempo de molienda. Círculos: Según W-H. Triángulos: según Scherrer.  
 ● 10% Si. ● 30% Si. ● 50% Si. ● 70% Si.

En la Figura 6 se muestra la deformación relativa (*strain*) en función del tiempo de molienda para cada una de las concentraciones de Si estudiadas. El comportamiento reportado no es uniforme durante la molienda, pareciendo estar fijado dicho comportamiento por la condición hipo e hiper eutéctica de los polvos considerados. A 10% Si se muestra un crecimiento sostenido entre 0,001 y 0,0035, no así para 30 y 50% Si donde hay un ligero decrecimiento hacia las 13 horas de molienda para luego crecer hasta su consolidación a 40 horas de molienda. Para ambas concentraciones el valor máximo de la deformación relativa es menor que el obtenido para el polvo que contiene 10% Si. Se observa que para concentraciones de Si hiper eutéctica  $\epsilon$  se incrementa con la concentración de Si. Notar que para los polvos de Al-70%Si el valor de  $\epsilon$  es cercano a 0,006, con tendencia a crecer si los polvos se hubiesen sometido a tiempos más largos de molienda. La literatura reporta valores del par ( $D$ ,  $\epsilon$ ) en concordancia con nuestros resultados. Dayani

et al [17] en polvos Al-5%Si muestran entre 5 y 50 horas de molienda una reducción del tamaño de los cristalitas entre 47,8 y 32 nm y una deformación relativa entre 0,002 y 0,0043. Milligan et al [29] en una aleación eutéctica Al-12%Si producida por molienda a temperaturas criogénicas reportan valores de  $D = 42$  nm y  $\epsilon = 0,0009$  luego de 4 horas de molienda, mientras que Kang et al [32] para una aleación Al-20%Si sintetizada por molienda de ultra alta energía, refrenda el comportamiento tanto cualitativo como cuantitativo obtenido en el presente trabajo.



**Figura 6.** Deformación relativa (*strain*) en función del tiempo de molienda. ● 10% Si. ● 30% Si. ● 50% Si. ● 70% Si.

### 3.2 Densidad en función de la concentración de Si.

La densidad absoluta y relativa de las diferentes aleaciones Al-Si sintetizadas, compactadas verdes y sinterizadas, fueron medidas. La densidad porcentual relativa se determina normalizando la densidad medida al valor teórico,

$$D\% = \frac{D^M}{D^T} \times 100 \quad (3)$$

Donde la densidad teórica DT se calculó usando la relación [33].

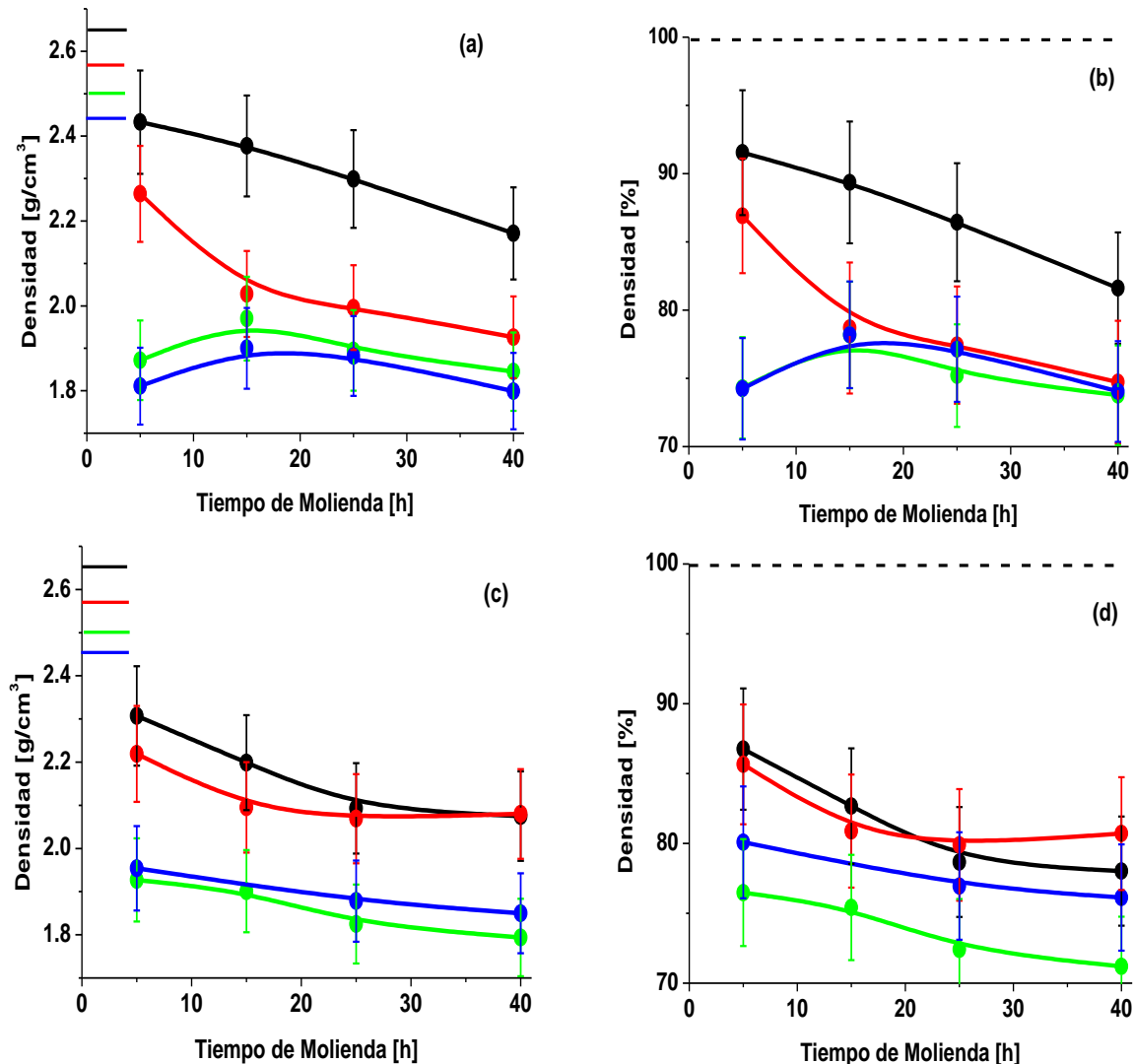
$$D_{Al-Si}^T = \frac{D_{Al}D_{Si}}{D_{Al}C\%_{Si} + D_{Si}C\%_{Al}} \quad (4)$$

Siendo C% la concentración porcentual en masa de cada componente.

En la Figura 7 se muestra el efecto del contenido de Si sobre la densidad absoluta y relativa de los polvos compactados verdes y los compactados sinterizados, preparados por aleación mecánica a diferentes tiempos de molienda. En los compactados verdes (Figuras 7a y 7b), se observa que al aumentar la concentración de Si la densidad disminuye, lo

cual era de esperar debido a que el Si tiene menor densidad ( $2,33 \text{ g/cm}^3$ ) que la de Al ( $2,70 \text{ g/cm}^3$ ). De igual forma una disminución de la densidad es observada en la medida que el tiempo de molienda es mayor, excepto para las aleaciones más cargadas en Si, donde un ligero incremento es detectado hacia las 15 horas de molienda, posiblemente debido a la presencia de partículas gruesas de Si. La densidad relativa muestra este mismo comportamiento con la tendencia a un valor de 85% para la aleación hipoeutéctica y de 75% para las aleaciones híper-eutécticas. Los valores teóricos esperados para estas aleaciones son marcados en eje de densidades ( $2,6578$ ,  $2,5772$ ,  $2,5014$  y  $2,4299 \text{ g/cm}^3$ ), reflejando nuestros valores de densidad en verde un alejamiento importante de los mismos, lo que explica la creciente resistencia a la compactación en la medida que mayor cantidad de Si está presente en la muestra.

En cuanto a las muestras compactadas sinterizadas, estas reflejan el efecto del recocido durante una hora a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , con valores de densidad ligeramente inferiores para los aleados menos cargados en Si y superiores para los aleados más cargados en Si, respecto a los compactados verdes. Dos aspectos diferentes influyen en este comportamiento: en primer lugar, la micro estructura diferente de los aleados hipo, eutéctico e híper-eutéctico y en segundo lugar la capacidad difusiva del Si en Al que tiende a la formación de granos gruesos que contrarresta el crecimiento de densidad por la reducción de poros durante el sinterizado. Es de hacer notar que, la curva de densidad para el aleado con 70% Si se ubicó por encima de la curva correspondiente al aleado con 50% Si, dentro del rango de error mostrado. Este comportamiento particular lo asociamos con el proceso de prensado debido a la gran sensibilidad de estas aleaciones a la compactación [34]. Otros métodos de síntesis que involucran la fundición parcial o global muestran valores de la densidad muy cercanos a los valores teóricos [25, 32, 35].



**Figura 7.** Efecto del contenido de Si sobre la densidad de muestras Al-Si preparadas a diferentes tiempos de molienda. (a) Densidad absoluta compactadas verde, (b) Densidad relativa compactadas verde. (c) Densidad absoluta compactada sinterizada, (d) Densidad relativa compactadas sinterizada. ● 10% Si, ● 30% Si, ● 50% Si, ● 70% Si. Las marcas en el eje de la densidad representan los valores teóricos de la densidad para cada aleación.

### 3.3 Estudio microscópico y análisis EDAX

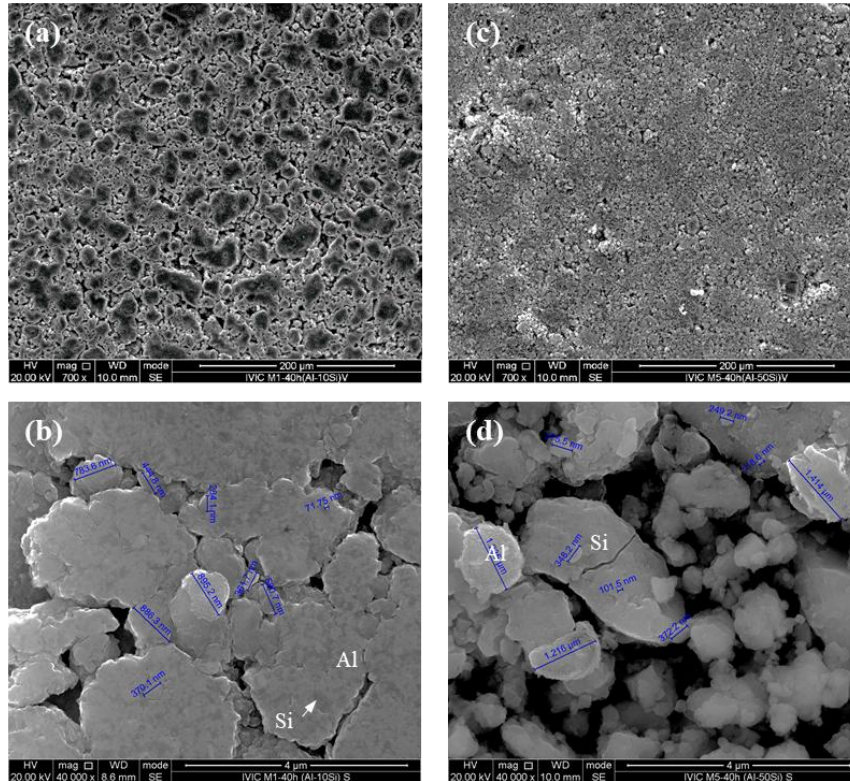
Los estudios de microscopía electrónica de barrido se realizaron en compactos verdes y sinterizados hipo e hiper-eutécticos preparados a 40 horas de molienda, tiempo durante el cual las muestras llegan a consolidarse. Los análisis micrográficos y de energía dispersiva de rayos X, proporcionan información de la evolución de la morfología y la composición química mediante el mapeo (*mapping*) de una pequeña muestra debidamente pulida de superficie seleccionada y ampliada. Con esta información podemos evaluar los cambios producidos en la microestructura con el aumento de

la cantidad de Si.

En la Figura 8 se muestra las micrografías de MEB de dos aleaciones Al-Si de 10 y 50% Si preparadas a 40 horas de molienda, compactadas verdes y sinterizadas. Las Figuras 8a y 8b corresponden a la aleación de 10% Si. Con una magnificación de 700x en la Figura 8a se pudo observar una distribución más uniforme de partículas que en la Figura 8c, observándose en la Figura 8b las partículas de Si embebidas en la matriz de Al, con una reducida presencia de poros. El proceso de soldadura en frío entre las hojuelas dúctil de Al y las partículas quebradizas de Si logro consumirse a las 40 horas de molienda, esto es observado en la Figura 8b con

una magnificación de 40 000x, con tamaño de grano del orden de nanómetros. Sin embargo, a 50% Si se observan, a una magnificación de 40 000x en la

Figura 8d, partículas de Al globulares y multiformes de Si de mayor tamaño.



**Figura 8.** Micrografías de MEB de la aleación Al-10%Si compactado verde (8a) y sinterizado (8b) y de la aleación Al-50%Si compactado (8c) y sinterizado (8d), preparadas a 40 horas de molienda.

En la Figura 9 se muestran los resultados de los análisis MEB-EDAX para las aleaciones hipo e hiper-eutécticas. El análisis EDAX para la muestra 10% Si (Figura 9a) confirma la presencia de regiones con concentraciones cercanas a la nominal, en los puntos (*spots*) 2, 5, 6, 8, 9 y 10 que se muestran en la Figura 9c, mientras que los *spots* 3, 8 y 9 muestran partículas con alto contenido de Al (85 a 87%) y Si (6 a 8%). Todos los *spots* muestran contenido de oxígeno, encontrándose el nivel más alto de O (16%) y Fe (5%) en la región de *spot* 2. En los *spots* 1, 2 y 4 se detectó hierro, encontrándose el mayor porcentaje 12% Fe en el *spot* 1. Este análisis refleja, en general, que la aleación hipo-eutéctica se ha consolidado a 40 horas de molienda. En cuanto a

la muestra hiper-eutéctica 50% Si (Figura 9b), el análisis EDAX de la muestra mostrado en la Figura 9d, confirma que no hay regiones donde la composición esté cercana a la nominal, debido en gran parte a la cantidad de oxígeno y de hierro presentes en todas las regiones. Encontrándose, la menor cantidad de oxígeno, en los *spots* 1 y 4, cuyas composiciones son, *spot* 1: O (16%), Fe (16%) y Cr (2%), *spot* 4: O (16%) y Fe (10%). La mayor cantidad de oxígeno se presenta en el *spot* 10: O (30%), Fe (2%). Este análisis refleja, en general, que la aleación hiper-eutéctica no llega a consolidarse a las 40 horas de molienda, debido a los elevados niveles de óxidos presentes que ocasionan grietas (*cracks*) como las que se observa en la Figura 8d.

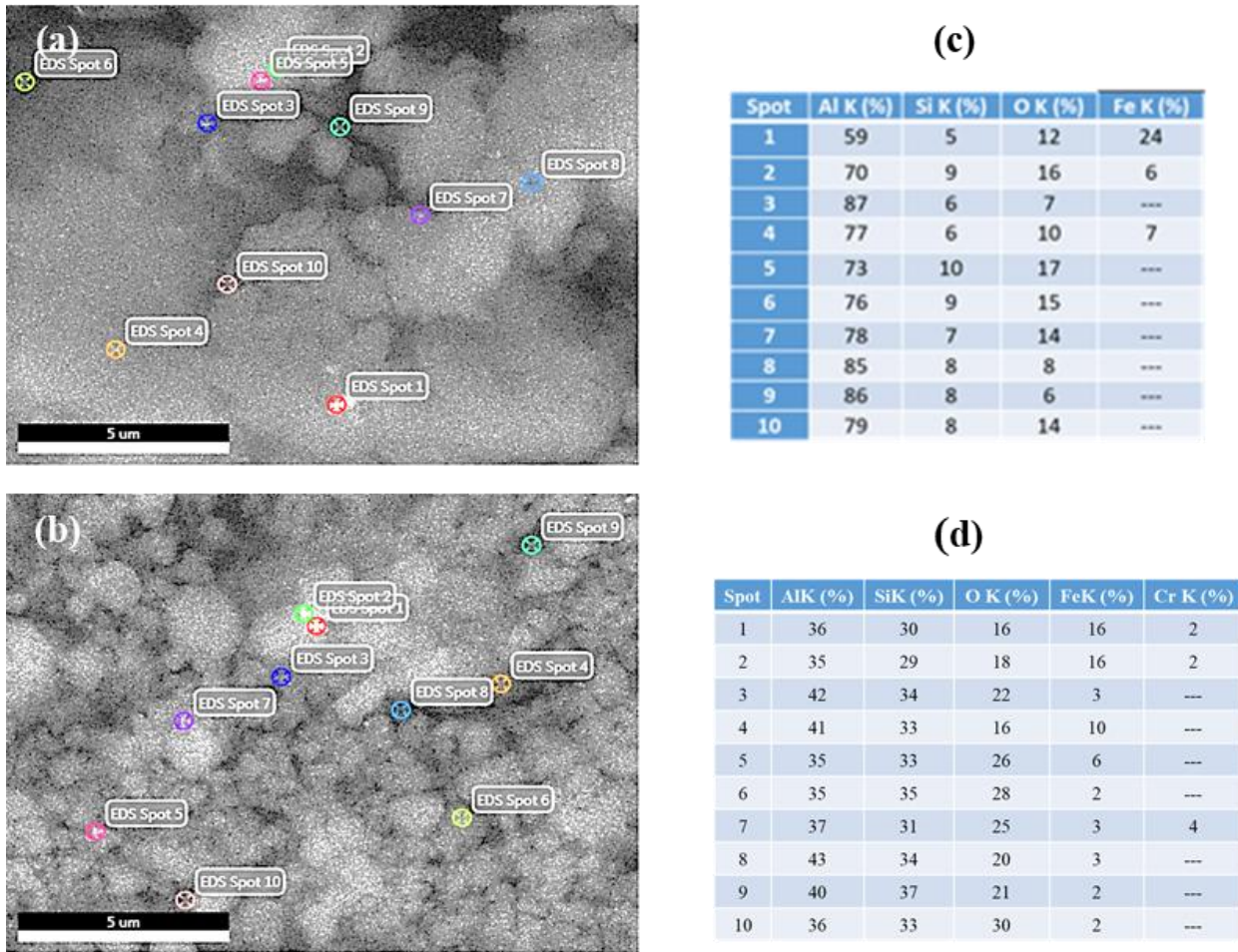


Figura 9. Análisis de MEB y EDAX de las aleaciones Al-10%Si y Al-50%Si.

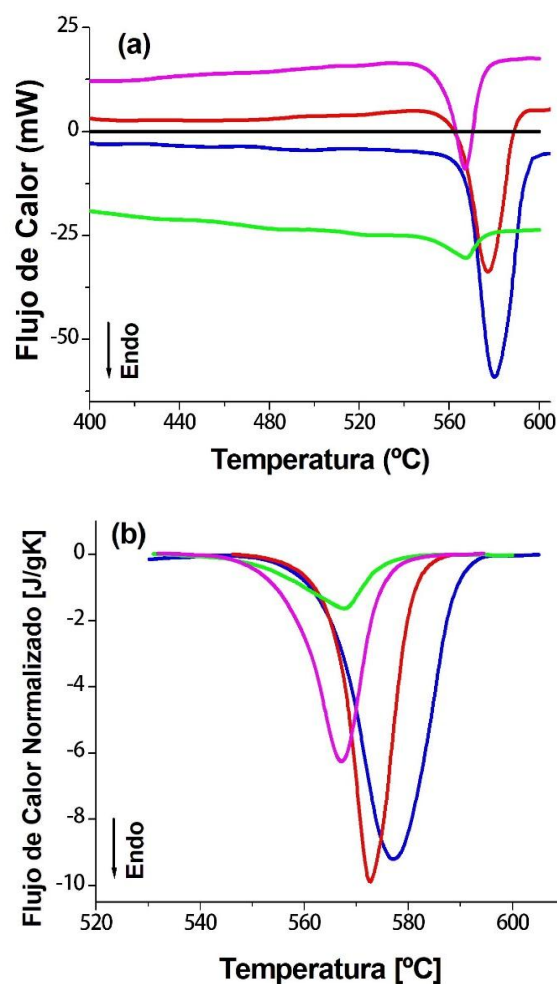
### 3.4 Estudios calorimétricos

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica de gran utilidad en la caracterización de aleaciones, en particular, en sistemas cuyos elementos constituyentes muestran cierto grado de miscibilidad, debido a que permite identificar y caracterizar las reacciones exotérmicas y endotérmicas que ocurren en la medida que se barre en temperatura. Pero en sistemas de tan baja solubilidad como la del Si en Al, cuya máxima solubilidad es 1,65%Si [3], la única reacción detectada en aleaciones preparadas por fundición por encima de esa solubilidad límite es la reacción eutéctica [36]. La incorporación de modificadores [37] a la fundición de aleaciones Al-Si altera la solubilidad del Si en Al, generando cambios estructurales importantes y los ternarios respectivos muestran una importante variación de la temperatura eutéctica. La síntesis por aleación mecánica, en su continua fragmentación y fractura, introduce una

cantidad importante de defectos e impurezas, tal y como se demostró en la sección anterior, que aumenta la solubilidad del Si en Al y amplifica la reacción que ocurre en torno a la temperatura eutéctica, de tal forma que la información contenida en dicha reacción no corresponde solo a la reacción eutéctica, sino a la reacción eutéctica más otras reacciones. Esas otras reacciones se pueden determinar de la deconvolución de la señal original medida por DSC.

El estudio calorimétrico se hizo sobre muestras de polvos aleados Al-xSi (x: 10, 30, 50, 70% peso) y polvos de Al puro, a razón de calentamiento de 10 °C/min en el rango de 25 a 600 °C en atmósfera controlada de N<sub>2</sub>. Se utilizó como referencia una cápsula de Al vacía.

En la Figura 10 se muestra la variación de flujo de calor en función de la temperatura para el aluminio puro y las aleaciones Al-x%Si sintetizadas durante 25 horas de molienda.



**Figura 10.** Termogramas mostrando a) flujo de calor vs temperatura de los polvos Al-x%Si sintetizados durante 25 horas de molienda. — Al puro, — 10% Si, — 30% Si, — 50% Si, — 70% Si, b) flujo de calor vs temperatura medido normalizado.

Se observa claramente en la Figura 10, una única reacción endotérmica para los polvos molidos durante 25 horas de molienda que corresponde a la transición eutéctica, cuyos máximos se desplazan hacia menores valores de temperatura en la medida que aumenta la concentración de Si. La amplitud de dicha reacción muestra el mismo comportamiento, excepto para el polvo aleado que contiene 50% Si. Este comportamiento es consecuencia del incremento de los aglomerados de Si tanto en cantidad como tamaño, los cuales introducen una mayor tensión interna en la red. Los detalles de esta grafica se muestran en la Tabla 2. Aunque en la Figura 9 se muestra también el comportamiento para polvos aleados cargados en Si, sabemos del estudio de DRX que a 25 horas de molienda aun las

aleaciones no están consolidadas, lo cual se refleja en la baja temperatura de transición eutéctica (567 °C) y en la muy baja entalpía mostrada en Tabla 2. Un cálculo de la entalpía a 40 horas de molienda para las aleaciones Al-10%Si y Al-30%Si consolidadas, genera valores de 243,404 J/g y 254,207 J/g, respectivamente.

**Tabla 2.** Valor máximo y amplitud de la reacción endotérmica para cada concentración de silicio, obtenidas de los termogramas de DSC (Fig. 10) luego de 25 horas de molienda. La entalpía entre paréntesis es calculada luego de 40 horas de molienda.

$xSi$ (%) peso)	Masa (mg)	Máximo (°C)	Máxima Amplitud normalizada (mW)	Entalpía (J/g) (243,404) (254,207) 26,698 77,265
10	25,396	579,98	-9,276	151,897
30	18,817	577,21	-10,022	102,038
50	22,828	567,64	-1,735	26,698
70	24,835	567,13	-6,339	77,265

El diagrama de fases del binario Al-Si [4, 5] ubica en  $(577 \pm 1)$  °C su temperatura eutéctica, mientras que Wang y Wang [22] usando DSC, para una aleación Al-50% masa Si sintetizada por molienda de alta energía, reporta dicha reacción entre 570 °C y 580 °C. El desplazamiento de la temperatura eutéctica por factores externos como presión e impurezas ha sido reportado en la literatura [38]. Los valores reportados en la literatura para la entalpía de fusión del Al, de Si y del eutéctico Al-Si son de 396,96 J/g, 235,42 J/g [39], y 468,20 J/g [40], respectivamente, mientras que Aker y Kaya [41], para aleaciones solidificadas direccionalmente, reportan un valor de 368,2 J/g para la aleación Al-12,6%Si y de 235,61 J/g para una aleación Al-12,6%Si2%Co, siendo el valor de entalpía influenciada por el método de síntesis y por la composición química de la aleación estudiada. Si bien nuestros resultados para aleados menos cargados en Si concuerdan con los reportados en la literatura a nivel de temperatura eutéctica, los valores obtenidos de entalpía están más cercanos a los valores de entalpía del Si puro. Este lo atribuimos a la presencia de otros elementos como el oxígeno, así como la tensión interna durante la molienda (analizado en el aparte 3.2.2). La presencia de óxidos en los aleados de Al-Si ya fue

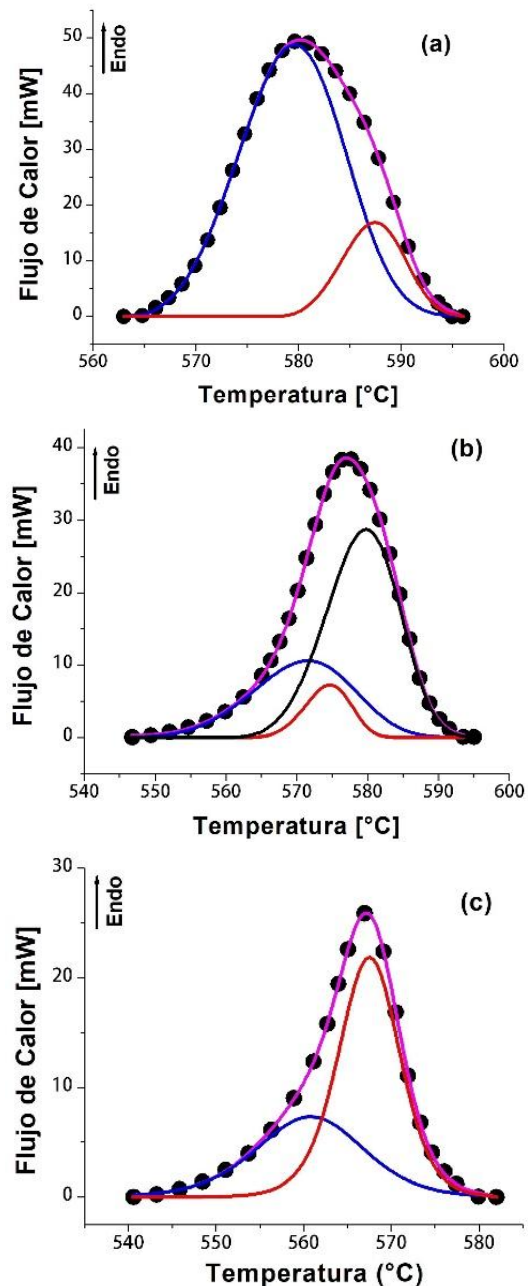
reportado previamente en este trabajo en los estudios de DRX y en el análisis EDAX, donde el aleado con 50% Si muestra hasta un 29,87% masa de oxígeno.

### 3.4.1 Deconvolución de los resultados experimentales

Con el propósito de dilucidar si el mecanismo que genera la reacción endotérmica que ocurre a la temperatura eutéctica es, o no, único, procedemos a analizar dicha reacción. Esto lo hacemos deconvolucionando la señal original del flujo de calor medido, la cual es debidamente aislada y considerando una recta como línea base entre las temperaturas que enmarca las respectivas transformaciones endotérmicas. Esto, en concordancia con lo establecido comúnmente en la literatura [42]. Como se desprende de la Figura 10.a, el error en el área efectiva introducido por este método es despreciable. El criterio de confiabilidad se fija en torno al coeficiente de correlación  $R^2$  el cual exigimos sea  $\leq 0,99$ , lo cual determina cuantas señales son necesarias para reproducir la curva experimental medida. En la Figura 11 se muestra los resultados de la deconvolución para las aleaciones Al-x%Si sintetizadas por aleación mecánica durante 25 horas de molienda, utilizando como función de transferencia la función de Weibull y ajustando el número de picos o reacciones aceptables para un valor del coeficiente de correlación mayor a 0,99 [25].

Nuestros resultados muestran la posibilidad de dos reacciones para las aleaciones con 10 y 70% Si, mientras se requieren tres reacciones para obtener la precisión prefijada en el aleado con 30% Si. En principio, la reacción dominante (mayor entalpía) en cada caso sería la responsable del cambio a la región Al + líquido, para el aleado con 10% Si y a la región Si + líquido para los aleados más cargados en Si. Estableciendo, para cada caso, la temperatura eutéctica en 579,61 °C, 579,80 °C y 567,53 °C, respectivamente. Para los aleados más cargados, la temperatura eutéctica por debajo del valor esperado definitivamente es influenciada por la presencia de altos niveles de oxígeno y la falta de consolidación del aleado. Las otras reacciones, por su valor de energía de activación, fueron asociadas con procesos relacionados con acomodos microestructurales, posiblemente difusivos, aunque esto, evidentemente, requiere un estudio extra para

su identificación.



**Figura 11.** Deconvolución del flujo de calor de las aleaciones Al-x%Si, luego de 25 horas de molienda. (a) 10% Si, (b) 30% Si, (c) 70% Si. ● Flujo de calor medido, — Ajuste teórico, — Primera reacción, — Segunda reacción, — Tercera reacción.

En la Tabla 3 se muestran los parámetros de deconvolución de Weibull ( $W_0, W_1, W_2, W_3$ ) para cada aleación considerada, además se incorporan el área total  $A_T$ , las áreas particulares de cada reacción  $A_R$  y el coeficiente de correlación lineal  $R^2$ . El parámetro  $W_0$  define la amplitud del pico,  $W_1$  genera su posición,  $W_2$  representa el parámetro de

escala relacionado con el ancho de la reacción y  $W_3$  define la asimetría de la función, de tal manera que la información en dicha Tabla nos permite establecer en cierta forma la predominancia de una reacción sobre otra en función del aumento en la cantidad de Si.

**Tabla 3.** Parámetros de deconvolución correspondientes a las muestras de la Figura 5.

$x_{Si}$ (% peso)	$A_T$ (mW/°C)	$R^2$	Reacción	$W_0$ (mW)	$W_1$ (°C)	$W_2$	$W_3$	$A_R$ (mW/°C)
10	747,15	0,9998	1	48,745	579,61	18,528	3,8134	619,87
			2	16,845	587,47	11,009	3,8134	127,28
30	617,34	0,9999	1	10,576	571,59	30,347	4,5112	188,31
			2	7,230	574,71	13,715	4,5112	58,181
			3	28,735	579,80	21,996	4,5112	370,85
70	316,30	0,9998	1	7,314	560,82	18,872	4,9311	115,93
			2	21,863	567,53	10,856	4,9311	200,37

### 3.4.2 Análisis cinético

Utilizando el análisis cinético combinado desarrollado en referencias ([25] y [33]) se procede a determinar los parámetros cinéticos de las reacciones deconvolucionadas en Figura 11. En dicho análisis, el triplete cinético ( $K_0, Q, F(\alpha)$ ) es evaluado a través del modelo de Sesták- Berggren por medio de la siguiente relación,

$$\ln \left[ \frac{\Delta H \Phi}{A' (1-\alpha)^n \alpha^m} \right] = \ln(cK_0) - \frac{Q}{RT} \quad (5)$$

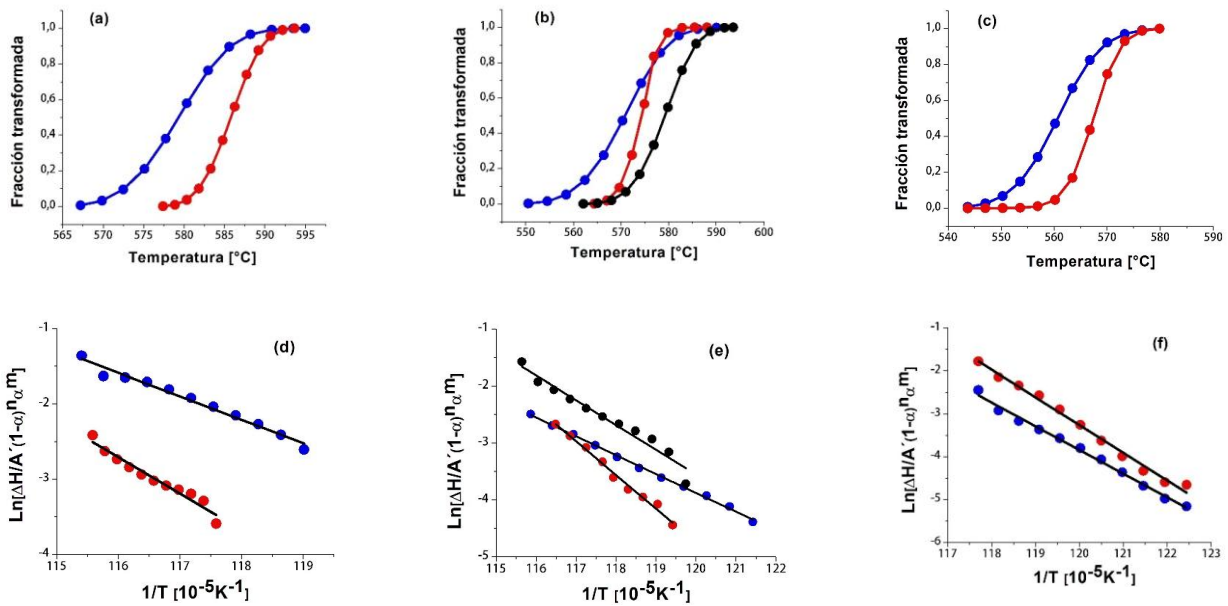
Donde  $\Delta H$  es el flujo de calor, específicamente de la reacción bajo estudio debidamente aislada,  $\Phi$  es la razón de calentamiento lineal,  $A'$  es el área bajo la curva de flujo de calor medida en unidades de flujo de calor por temperatura,  $\alpha$  es la extensión de conversión de cada reacción particular,  $c, n$  y  $m$  son los parámetros de ajuste del modelo de Sestak-Berggren [43, 44],  $K_0$  es el prefactor de Arrhenius,  $Q$  es la energía de activación de la reacción,  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  es la temperatura absoluta.

La cinética de reacción, deducida de las medidas de DSC, está asociado con la entalpia que se genera en cada transformación estructural, donde la fracción transformada  $\alpha$  se evalúa de las curvas de flujo de calor asociando las fracciones parciales bajo la transformación seleccionada entre dos temperaturas debidamente pesada por el área total. Al inicio de la

transformación la extensión de la conversión  $\alpha$  será cero y al final será 1. En la Figura 12 se muestra la fracción transformada en función de la temperatura ( $\alpha$  vs T) y los gráficos de Sesták-Berggren combinado para cada reacción endotérmica de la Figura 10.

Los valores cinéticos  $K_0$  y  $Q$  fueron determinados ajustando los parámetros  $n$  y  $m$  hasta conseguir el par ( $n, m$ ) que hace lineal la ecuación (5), de la pendiente se obtuvo el valor de la energía de activación  $Q$  y del corte el valor del prefactor de Arrhenius  $K_0$  (Figuras 12d,e,f).

En la Tabla 4 se muestran los valores de la energía de activación, el prefactor de Arrhenius, los valores del par ( $n, m$ ) y el mejor ajuste de la ecuación (5) para valores del coeficiente de correlación lineal  $R^2 \geq 0,99$ .



**Figura 12.** Fracción transformada vs temperatura y función cinética de Sesták-Berggren combinado vs 1/T obtenidos por deconvolución del flujo de calor para muestras (a-d) 10% Si, (b-e) 30% Si, (c-f) 70% Si. ● Primera reacción, ● Segunda reacción, ● Tercera reacción, - Ajuste de regresión lineal.

Con el conocimiento del triplete cinético característico: Función cinética (n, m), energía de activación y prefactor de Arrhenius, consideramos completamente abordado el análisis cinético. La función cinética, debido a la similitud de parámetros n y m en el aleado con 10% Si indica que ambas reacciones pueden ocurrir debido al mismo

mecanismo, no así para la aleación con 70% Si. Se evidencia que se requiere mayor energía para activar las reacciones que ocurren en torno a la temperatura eutéctica cuando la concentración de Si en el aleado es mayor, con la excepción del valor obtenido para la reacción de menor entalpía del aleado Al-50%Si.

**Tabla 4.** Parámetros cinéticos deducidos del modelo de Sestak-Berggren y Figuras 11d,e,f.

<i>x</i> Si (% peso)	Reacción	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>Q</i> <sub>SB</sub> (kJ/mol)	<i>cK</i> <sub>0</sub> (min <sup>-1</sup> )	<i>R</i> <sup>2</sup>
10	1	0,872	0,671	238 ± 11	6,889x10 <sup>13</sup>	0,9801
	2	0,837	0,695	353 ± 10	1,8923x10 <sup>20</sup>	0,9921
30	1	0,972	0,674	273 ± 4	4,2896x10 <sup>15</sup>	0,9978
	2	1,042	0,799	493 ± 19	1,0404x10 <sup>29</sup>	0,9887
	3	0,902	0,711	301 ± 11	3,9082x10 <sup>17</sup>	0,9872
70	1	1,091	0,577	422 ± 12	2,0617x10 <sup>25</sup>	0,9923
	2	1,113	0,847	426 ± 8	7,2357x10 <sup>25</sup>	0,9966

### 3.5 Estudios de impedancia

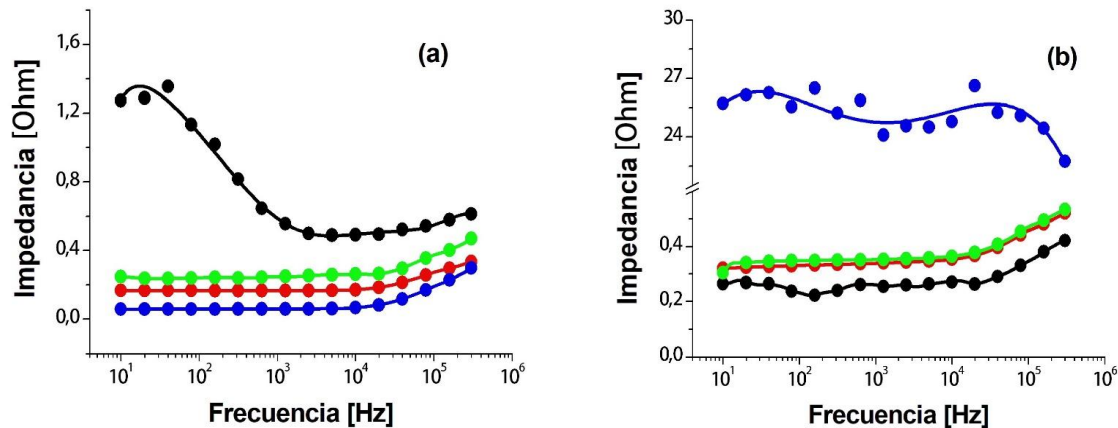
La espectroscopia de impedancia es una técnica importante en la caracterización eléctrica y electroquímica de materiales, básicamente por su capacidad de diferenciar las diferentes interfaces que pudiesen coexistir en el mismo, consiguiendo su

mayor aplicación en estudios de corrosión y comportamiento dieléctrico de los materiales. Su naturaleza, como una cantidad compleja cuya parte real es resistiva y la compleja capacitiva /inductiva, genera información valiosa sobre otras propiedades del material [45-48].

En este trabajo, lejos de un análisis exhaustivo de la

impedancia, se quiere mostrar como el módulo de la impedancia se comporta durante el proceso de aleación mecánica y como la concentración de Si afecta dicha propiedad. En la Figura 13 se muestra

la impedancia en función de la frecuencia, a diferentes tiempos de molienda de los aleados Al-10%Si y Al-30%Si sinterizados.



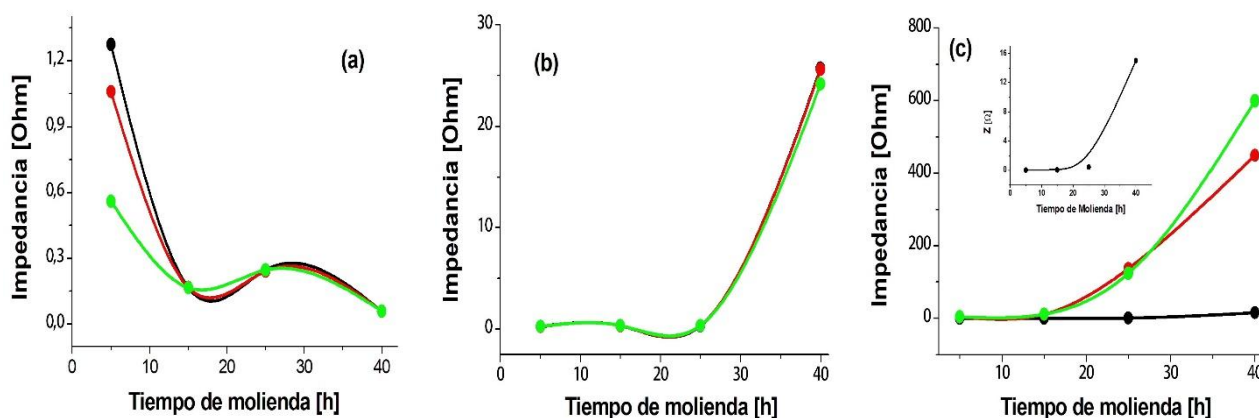
**Figura 13.** Módulo de la impedancia en función de la frecuencia, a diferentes tiempos de molienda. ● 5 h, ● 15 h, ● 25 h, ● 40 h, de los aleados (a) Al-10%Si, (b) Al-30%Si.

Para el aleado Al-10%Si (Figura 13a) la impedancia muestra valores superiores para bajos tiempos de molienda que para tiempos cuando la aleación está consolidada. Un comportamiento totalmente anómalo es reportado para 5 horas de molienda y bajas frecuencias, el cual se regulariza por encima de los 1000 Hz, cuando todas las curvas muestran una tendencia a crecer. El comportamiento mostrado en la Figura 13b también es reproducido para aleaciones más cargadas en Si, es decir mayor Z para mayor tiempo de molienda. Esta diferencia de comportamiento la atribuimos a la marcada diferencia en la microestructura en los aleados hipo-eutético e hiper-eutético, como se evidenció en el estudio microscópico y análisis EDAX para las aleaciones Al-10%Si y Al-50%Si sinterizadas. En la Figura 14 mostramos la variación de la impedancia en función del tiempo de molienda para tres frecuencias diferentes y diferentes concentraciones de Si. Corroborando dicha grafica el marcado efecto de la microestructura sobre la impedancia. La espectroscopia de impedancia también suministra elementos para dilucidar este comportamiento que en principio a través de gráficos Zimag vs Zreal (Grafico de Bode) sugiere una predominancia, en el caso hipo-eutético, de la contribución de granos sobre la contribución de sus contornos, tal efecto

invirtiéndose en las aleaciones hiper-eutéticas. Un trabajo detallado al respecto será pronto publicado por los autores. La parte real de la impedancia  $|Z| \cos \varphi$ , siendo  $\varphi$  la fase entre la intensidad y el voltaje aplicado suministra información de la resistencia eléctrica del material, de cuyo valor con un adecuado factor geométrico de la muestra permite obtener la resistividad eléctrica. Una similitud cualitativa de la resistividad con los gráficos mostrados en Figura 12 es obtenida. En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos. Los valores de resistividad reflejan el carácter doble fase de nuestra aleación, estando los mismos dentro de los límites establecidos en las referencias [49, 50] para composites de dos fases isotrópicas. La resistividad eléctrica se incrementa en la medida que la concentración de Si aumenta, pasando el aleado de ser un conductor metálico cuando la concentración de Si es 10% a un muy pobre conductor para aleaciones cargadas en Si.

**Tabla 5.** Valores de resistividad deducidos de la parte real de la impedancia. Los valores de  $\rho_{\min}$  y  $\rho_{\max}$  son obtenidos considerando un compuesto isotrópico de dos fases [49].

$C_{Si}$	$C_{Al}$	$\rho_{\min}$ ( $\mu\Omega cm$ )	$\rho_{\max}$ ( $\mu\Omega cm$ )	$\rho_{5h}$ ( $\mu\Omega cm$ )	$\rho_{40h}$ ( $\mu\Omega cm$ )
0,1	0,9	2,3031	231,8657	38,283	5,840
0,3	0,7	2,96029	691,4511	7,186	258,63
0,5	0,5	4,14227	1151,0365	10,078	473,185
0,7	0,3	6,8955	1610,6219	-	1627,51



**Figura 14.** Variación de la impedancia en función del tiempo de molienda, para tres frecuencias diferentes. ● 10 Hz, ● 100 Hz, ● 1000 Hz y concentraciones de Si (a) 10% Si, (b) 30% Si (c) 50% Si. En el recuadro insertado en la parte (c) se amplía el comportamiento de Z a frecuencias de 10 Hz.

Finalmente, en un intento de concatenar los resultados obtenidos y relacionarlos entre sí, debemos destacar en primer lugar el rol que juegan los parámetros de síntesis (formas y tamaño de los polvos, tipo de molino, frecuencia de giro, relación bola-masa) en la calidad de las muestras. En nuestro caso se trabajó sobre 16 muestras diferentes, cuatro por cada aleación, con resultados de DRX reproducibles. El comportamiento bifásico del sistema Al-Si para las concentraciones de Si analizadas fue confirmado. El análisis de los patrones de difracción y parámetros derivados, tales como parámetros de red, tamaño de cristalitos y deformación relativa, reflejan que el incremento de la concentración de Si desde la zona hipo-eutéctica a la híper-eutéctica introducen cambios importantes en la microestructura, debido a la resistencia creciente con la concentración del Si a ser deformado. De allí que en la medida que la concentración de Si se incrementa se requiere más tiempo de molienda para consolidar dichas

aleaciones. Si bien los estudios de MEB y EDAX se hacen sobre muestras comprimidas y sinterizadas, ellas confirman la presencia de partículas más gruesas en la medida que la concentración de Si aumenta y sobre todo ponen en evidencia la presencia de elementos controladores a este nivel de la capacidad de difundir del Si. Efecto este necesario para evitar la formación de bloque de Si puro, muy perjudicial para las propiedades mecánicas de esta aleación. Esto es confirmado por las medidas de calorimetría, donde evidenciamos un apartamiento importante de la temperatura eutéctica y que nos lleva a predecir la existencia de reacciones, otras que la eutéctica, generalmente única en aleaciones de Al-Si preparadas por *casting*. El efecto de la molienda, con sus defectos e impurezas confirmadas en los estudios de DRX, MEB y EDX muestran un efecto similar a los modificadores introducidos en las aleaciones Al-Si con la intención de controlar la dinámica del Si en la matriz de Al y así evitar el crecimiento exagerado

de los bloques de Si puro. La posibilidad de evaluar parámetros termodinámicos sobre la cinética en torno a la temperatura eutéctica es presentada, resaltando como la entalpía de las reacciones es afectada por condición química y microestructural de la aleación, en concordancia con los resultados presentados en el desarrollo del trabajo. El uso de la impedancia como técnica de caracterización complementa los resultados obtenidos por otras técnicas y se muestra altamente sensible al estado microestructural del sistema Al-Si. En este campo debemos seguir trabajando a fin de proponer modelos capaces de explotar esta relación. La resistividad eléctrica deducida de estas medidas mostró un valor fluctuante con la concentración de Si a 5 horas de molienda, confirmando la no consolidación de la aleación, mientras que, a 40 horas de molienda, la resistividad se muestra creciente reafirmando el carácter bifásico, mostrado por otras técnicas y la transición de comportamiento conductor para aleaciones con baja concentración de Si a semiconductor para concentraciones elevadas de Si.

#### 4. CONCLUSIONES

En este estudio, mediante aleado mecánico de alta energía, aleaciones de Al-Si con cuatro concentraciones de silicio (10, 30, 50 y 70% peso) sintetizadas a diferentes tiempos de molienda y evaluadas por diferentes técnicas de caracterización. Siendo los resultados más importantes obtenidos en esta investigación los siguientes:

La concentración de Si con el tiempo de molienda generó sobre las aleaciones Al-x%Si efectos bien definidos a nivel de microestructura, analizados a través de perfiles de difracción mediante el software Match!3: Solo las fases Al- $\alpha$  y Si- $\delta$  fueron detectados por los rayos X cuya variación de sus parámetros de red  $a_{Al}$  y  $a_{Si}$  que fueron calculadas de las difracciones de mayor intensidad (1 1 1), las distancias interplanares  $d_{hkl}$  medidas experimentalmente y el ancho de la altura media (FMHL) $_{khl}$  de Al y de Si, para cada concentración de Si, mostraron comportamientos propios de la diferencia estructural de la zona hipo-eutéctica e hiper-eutéctica reportadas en el diagrama de fases del sistema Al-Si. Por su parte, el tamaño de los cristalitas (D) decreció en la medida que el tiempo de molienda se incrementaba, indistintamente de la concentración de Si, hasta un valor final entre 25 a 30 nm a 40 horas de molienda, calculado mediante

la ecuación no lineal de Williamson-Hall; La deformación relativa ( $\epsilon$ ) generada por el estrés de la red, para concentraciones de Si hiper eutéctica se incrementó con la concentración de Si con tendencia a crecer para tiempos de molienda mayores de 40 horas.

La densidad absoluta y relativa en los compactados verdes disminuyen al aumentar la concentración de Si, lo cual era de esperar debido a la menor densidad del Si. Nuestros valores de densidad en verde reflejan un alejamiento importante de los valores teóricos, lo que explica la creciente resistencia a la compactación en la medida que mayor cantidad de Si está presente en la muestra. Las muestras compactadas sinterizadas presentan, respecto a los compactados verdes, valores de densidad ligeramente inferiores para los aleados menos cargados en Si y superiores para los aleados más cargados. Dos aspectos influyen en este comportamiento: la microestructura diferente de los aleados hipo-eutéctico, eutéctico e hiper-eutéctico y la capacidad difusiva del Si en Al que tiende a la formación de granos gruesos que contrarresta el crecimiento de densidad por la reducción de poros durante el sinterizado.

De la información aportada por las micrografías de MEB en modo de electrones secundario con magnificaciones de 700x y 40 000x de los compactos verdes y sinterizados hipo e hiper-eutéctico, y de los análisis puntuales de energía dispersiva se evaluaron los cambios producidos en la microestructura con el aumento de la cantidad de Si encontrándose que la muestra con 10% Si logro consolidarse a las 40 horas de molienda con bajos niveles de óxidos, mientras que la muestra con mayor carga de Si presentó altos niveles de óxido no alcanzando consolidarse.

El estudio calorimétrico de los polvos aleados evidencia una única reacción endotérmica, cuya deconvolución generó varias reacciones asociadas, lo cual nos permitió identificar la temperatura eutéctica de transición para cada uno de los aleados sintetizados en: 579,61 °C (10% Si), 579,80 °C (30% Si) y 567,53 °C (70% Si). El análisis cinético a partir de las medidas de DCS permitió evaluar el triplete cinético  $F(\alpha)$ ,  $Q$ ,  $K_0$ . Se evidencia, salvo pocas excepciones, que se requiere mayor energía para activar las reacciones que ocurren en torno a la temperatura eutéctica cuando la concentración de Si en el aleado es mayor. Los bajos valores de entalpía

reportados en este trabajo para las aleaciones con mayor concentración de Si se deben a la no consolidación de dichas aleaciones en el tiempo de molienda usado y a la presencia principalmente de altos niveles de oxígeno en dichos aleados.

La espectroscopía de impedancia se presenta como una herramienta de caracterización importante en estas aleaciones de dos fases. La diferencia de comportamiento, observado en los espectrogramas de impedancia vs frecuencia a varios tiempos de molienda de la aleación Al-10%Si y de la aleación Al-30%Si, puede atribuirse a la marcada diferencia en la microestructura de los aleados hipoeutéctico e hipereutéctico. Los valores de resistividad obtenidos a partir de esta técnica se incrementan en la medida que la concentración de Si aumenta, pasando el aleado de ser un conductor metálico cuando la concentración de Si es 10% a un conductor limitado para aleaciones cargadas de Si. Los valores de resistividad eléctrica reportados en este trabajo están enmarcados entre los valores límites establecidos para compósitos de dos fases isotrópicas.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su gratitud a todas las instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo. En primer lugar, a la Universidad de Oriente (Grupo de Física de Metales GFM-UDO y al IBCA-UDO) y en segundo lugar al IVIC (Laboratorio de Medidas Eléctrica en Materiales), quienes a pesar de la situación crítica del país prestaron su mejor aporte para la culminación del trabajo.

## 6. REFERENCIAS

- [1]. Warmuzek Malgorzata, (ed). Aluminum-Silicon Casting Alloys: An Atlas of Microfractographs. ASM International, 2004.
- [2]. Murray JL, Mcalister AJ. Bull. The Al-Si (Aluminum-Silicon) System. Bulletin of alloy phase diagrams, 1984; 5 (1): 74-84.
- [3]. Vander Voort George, Asensio-Lozano Juan. Microscopy and Microanalysis, 2009; 15 (S2): 60-61.
- [4]. Chirita G, Stefanescu I, Soares D, Silva FS. Materials & Design, 2009; 30 (5): 1575-1580.
- [5]. Immanuel RJ, Panigrahi SK. Materials Science and Engineering: A, 2015; 640: 424-435.
- [6]. Nikanorov SP, Volkov MP, Gurin VN, Burenkov YA, Derkachenko LI, Kardashev BK, Regel LL, Wilcox WR. Materials Science Engineering: A, 2005; 390 (1-2): 63-69.
- [7]. Kang WK, Yilmaz F, Kim HS, Koo JM, Hong SJ. Journal of Alloys and Compounds, 2012; 536: S45-S49.
- [8]. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science, 2001; 46 (1-2): 1-184.
- [9]. Soni PR. Mechanical alloying: Fundamentals and Applications. Cambridge Int Science Publishing, 2000.
- [10]. Suryanarayana C. Mechanical Alloying and Milling. Marcel Dekker, EE. UU, 2004: 59-78.
- [11]. Huang X, Lang L, Wang G, Alexandrov S. Advances in Materials Science and Engineering, 2018; 2018: 1-7
- [12]. Suñol Martínez JJ, Fort J. Materials developed by mechanical alloying and melt spinning. International Review of Physics, 2008; 2 (1): 31-35.
- [13]. Ramezani M, Neitzert T. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2012; 55 (2): 790-798.
- [14]. Kalhapure MG, Dighe PM. International Journal of Science and Research (IJSR), 2015; 4 (6): 38-40.
- [15]. Rana RS, Purohit R, Das S. International Journal of Scientific and Research Publication, 2012; 2 (6): 1-7.
- [16]. Shih JH, Wu JY, Lavernia EJ. Scripta Metallurgica et Materialia, 1993; 29 (1): 31-36.
- [17]. Dayani D, Shokuhfar A, Vaezi M, Jafarpour RS, Hosseinpour S. Metals, 2017; 7 (9): 332: 1-9.
- [18]. Chattopadhyay K, Wang XM, Aoki K, Masumoto T. Journal of Alloys and Compounds, 1996; 232 (1-2): 224-231.
- [19]. Gaffet E, Faudot F, Harmelin M. Materials Science and Engineering: A, 1991; 149 (1): 85-94.
- [20]. Gaffet E, Harmelin M. Journal of the Less Common Metals, 1990; 157 (2): 201-222.
- [21]. Shen TD, Koch CC, McCormick TL, Nemanich RJ, Huang JY, Huang JG. Journal of Materials Research, 1995; 10 (1): 139-148.
- [22]. Wang F, Wang YP. Key Engineering Materials, 2011; 479: 54-61.
- [23]. Cai Z, Zhang C, Wang R, Peng C, Qiu K, Feng Y. Materials and Design. 2015; 87: 996-1002.
- [24]. Velasquez L, Luiggi N. Síntesis y caracterización de la aleación Al-20%Si preparadas por aleado mecánico, enviado para publicación (2019).
- [25]. Luiggi NJ, Valera M. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 2017; 37 (2): 160-178.
- [26]. Neopaney HK, Chakraborty. Journal of

- Mechanical and Civil Engineering, 2014; 11 (5): 54-63.
- [27]. Crystal Impact  
<https://www.crystalimpact.de/match>.
- [28]. Bendijk A, Delhez R, Katgerman L, De Keijser TH, Mittemeijer EJ, Van Der Pers NM. Journal of Materials Science, 1980; 15 (11): 2803-2810.
- [29]. Milligan J, Vintila R, Brochu M. Materials Science and Engineering A, 2009; 508 (1-2): 43-49.
- [30]. Williamson GK, Hall WH. Acta Metallurgica. 1953; 1 (1): 22-31.
- [31]. Azabou M, Khitouni M, Kolsi A. Materials Characterization, 2009; 60 (6): 499-505.
- [32]. Kang N, Coddet P, Liao H. Baur T, Coddet C. Applied Surface Science, 2016; 378: 142-149.
- [33]. Perejón A, Sánchez-Jiménez PE, Criado JM, Pérez-Maqueda LA. The Journal of Physical Chemistry B, 2011; 115 (8): 1780-1791.
- [34]. Soni R, Sharma M, Ali S. Journal of Basic and Applied Engineering Research, 2016; 3 (7): 569-572.
- [35]. Ma P, Jia Y, Prashanth KG, Yu Z, Li C, Zhao J, Yang S, Huang L. Journal Materials Research, 2017; 32 (11): 2210-2217.
- [36]. Shankar S, Riddle YW, Makhlof MM. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004; 35(9): 3038-3043.
- [37]. Cao F, Jia Y, Prashanth KG, Ma P, Liu J, Scudino S, Sun J. Materials & Design, 2015; 74: 150-156.
- [38]. Wu HC. Thermodynamic calculation of partial phase diagram of Al-Si alloy at high pressure, 1992.
- [39]. Hultgren R, Desai PD, Hawkins DT, Gleiser M, Kelley KK. Selected values of the thermodynamic properties of the binary alloy. National Standard Reference Data System, 1973.
- [40]. Aker A, Kaya H. International Journal of Cast Metals Research, 2017; 30 (5): 293-300.
- [41]. Aker A, Kaya H. Materials Research, 2016; 19 (1): 243-251.
- [42]. Höhne GWH, Hemminger W, Flammersheim H-J. Differential Scanning Calorimetry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2003.
- [43]. Sesták J. Science of Heat and Thermophysical Studies: A Generalized Approach to Thermal Analysis. Elsevier, 2005.
- [44]. Sesták J. J. Journal of Minerals and Metallurgy Sect B-Metallurgy, 2011: 229-239.
- [45]. Barsoukov E, Macdonald JR, (eds). Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. John Wiley & Sons, 2018.
- [46]. Cosarinsky G, Fava J, Ruch M, Bonomi A. Ma. Procedia Materials Science, 2015; 9: 156-162.
- [47]. Azam A, Ahmed AS, Chaman M, Naqvi AH. Journal of Applied Physics, 2010; 108 (9): 094329.
- [48]. Lanfredi S, Génova DH, Brito IA, Lima AR, Nobre MA. Journal of Solid State Chemistry, 2011; 184 (5): 990-1000.
- [49]. Hale D.K.. Journal of Materials Science, 1976; 11(11): 2105-2141.
- [50]. Miller MN. Journal of Mathematical Physics, 1969; 10(11): 2005-2013.